

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА**

Л.М. ЛОГВИНОВ  
И.А. КУДРЯВЦЕВ  
В.В. ФАДЕЕВ

**РАЗРАБОТКА И ПРОЕКТИРОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ  
И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ**

**ЧАСТЬ I**

*Учебное пособие*

САМАРА 2000

УДК 531.7.681.2

**Разработка и проектирование аналитической и экологической техники:**  
В 2-х частях. Учебное пособие / Самарский гос. аэрокосмический ун-т.  
И.А. Кудрявцев, Л.М. Логвинов, В.В. Фадеев. Под общей редакцией  
проф. Л.М. Логвинова Самара 2000 - ч. 1. -72стр.

В пособии изложены физические принципы измерения температуры, влажности, анализа состава газовых и жидких смесей, дозиметрии, спектрального и структурного анализа вещества, рассмотрены вопросы построения аналитической аппаратуры. Особое внимание уделено методам анализа, на основе которых возможно создание автоматизированных комплексов аналитической техники. Кратко описаны методы обработки информации, принятые в дозиметрии и ядерной физике, а также при анализе дисперсных систем. Учебное пособие рекомендуется для студентов, обучающихся по специальности 190500 "Биотехнические и медицинские аппараты и системы" и может быть полезна студентам радиотехнических специальностей.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С.П. Королёва.

Рецензент: профессор Л.И. Калакутский

3  
СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
<b>1 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧЕЛОВЕКА С ПРИРОДОЙ .....</b>	<b>5</b>
1.1 Краткие сведения о природоохранном законодательстве РФ.....	5
1.2 Экологический мониторинг .....	8
<b>2 ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЪЕКТА .....</b>	<b>8</b>
2.1 Классификация методов измерения температур.....	9
2.2 Контактные методы и устройства измерения температур.....	9
2.2.1 Терморезистивный метод.....	10
2.2.2 Термоэлектрический метод.....	11
2.2.3 Кварцевый (частотный) метод.....	12
2.2.4 Термошумовые термометры.....	12
2.2.5 Квадрупольные ядерные термометры.....	13
2.2.6 Акустические термометры.....	13
2.2.7 Термометры на основе диодов и транзисторов .....	13
2.3 Бесконтактные методы и устройства измерения температуры .....	13
2.3.1 Монохроматические пирометры .....	14
2.3.2 Пирометры частичного и полного излучения.....	15
2.3.3 Пирометры спектрального отношения .....	15
<b>3 ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА .....</b>	<b>16</b>
3.1 Классификация методов измерения влажности воздуха .....	16
3.2 Прямые методы .....	17
3.2.1 Весовой метод .....	17
3.2.2 Конденсационный метод .....	17
3.2.3 Кулонометрический метод.....	18
3.3 Косвенные методы .....	18
3.3.1 Метод теплопроводности.....	18
3.3.2 Спектрометрический метод .....	19
3.3.3 Дизелькометрический метод.....	19
3.4 Термодинамические методы .....	20
3.4.1 Психрометрический метод.....	20
3.4.2 Метод "точки росы".....	20
3.4.3 Термоэлектrolитический метод.....	21
3.5 Сорбционные методы .....	23
3.6 Метрология и оценка основных характеристик гигрометров.....	24
<b>4 ПРИБОРЫ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ .....</b>	<b>24</b>
4.1 Газоанализаторы на основе измерения теплопроводности .....	25
4.2 Газоанализаторы на основе термохимического эффекта .....	28
4.3 Газоанализаторы на основе анализа магнитных свойств газа.....	28
4.3.1 Магнитомеханические газоанализаторы .....	29
4.3.2 Термоманитные газоанализаторы.....	30
4.4 Газоанализаторы на основе анализа механических характеристик газа.....	31
4.5 Газоанализаторы на основе эффекта сорбции .....	33

4.6	Газоанализаторы, использующие ионизацию газа.....	34
4.6.1	Газоанализаторы с использованием ионизирующих излучений.....	34
4.6.2	Газоразрядные газоанализаторы.....	36
4.6.3	Пламенные термоионные детекторы.....	39
4.6.4	Газоанализаторы на основе поверхностной ионизации.....	40
4.7	Газоанализаторы на основе электрохимических явлений.....	41
4.8	Оптические газоанализаторы.....	43
4.8.1	Газоанализаторы поглощения.....	44
4.8.2	Фотоколориметрические газоанализаторы.....	45
5	<b>СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА.....</b>	<b>46</b>
5.1	Атомный спектральный анализ.....	46
5.2	Молекулярный спектральный анализ.....	47
5.3	Оже-спектроскопия.....	48
5.4	Мёссбауэровская спектроскопия.....	49
5.5	ЭПР - спектроскопия.....	49
5.6	ЯМР – спектроскопия.....	50
6	<b>ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА.....</b>	<b>51</b>
7	<b>МАСС-СПЕКТРОМЕТРЫ.....</b>	<b>52</b>
7.1	Статические масс-спектрометры.....	52
7.2	Динамические масс-спектрометры.....	52
8	<b>ДОЗИМЕТРИЯ ПРОНИКАЮЩЕЙ РАДИАЦИИ.....</b>	<b>54</b>
8.1	Ионизационные измерительные преобразователи.....	55
8.2	Сцинтилляционные измерительные преобразователи.....	57
8.3	Полупроводниковые измерительные преобразователи.....	58
8.4	Интегрирующие устройства для индивидуальной дозиметрии.....	58
8.5	Черенковские счетчики.....	60
9	<b>УСТРОЙСТВА РЕГИСТРАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ В ДОЗИМЕТРИИ.....</b>	<b>61</b>
9.1	Закон Пуассона.....	61
9.2	Счетчики частиц с мертвым временем.....	62
9.2.1	Счетчики с мертвым временем продлевающегося типа.....	63
9.2.2	Счетчики с мертвым временем непродлевающегося типа.....	63
10	<b>АНАЛИЗАТОРЫ ВОЗДУШНОЙ МИКРОФЛОРЫ.....</b>	<b>64</b>
10.1	Приборы для осаждения воздушной микрофлоры.....	64
10.2	Кондуктометрические счетчики.....	66
10.3	Оптические методы и устройства для анализа суспензий микроорганизмов.....	67
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>69</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема охраны окружающей среды в настоящее время стоит необычайно остро, от ее решения зависит судьба цивилизации. Для решения этой проблемы необходимо проведение комплекса мероприятий на различных уровнях, в том числе организация надежного мониторинга состояния атмосферы, водной среды, литосферы и биосферы. Поэтому остро стоит задача разработки комплекса исследовательской аппаратуры, предназначенной для аналитических целей, с использованием разнообразных методов анализа.

Для создания такой аппаратуры разработчик должен владеть целой гаммой навыков по разработке прецизионных устройств и иметь представление о физических принципах существующих методов физического и химического анализов.

## 1 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧЕЛОВЕКА С ПРИРОДОЙ

### 1.1 Краткие сведения о природоохранном законодательстве РФ

В 1993 г. принят Закон РФ «ОБ ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ». В преамбуле этого Закона указывается, что природа и ее богатства являются национальным достоянием народов России, естественной основой их устойчивого социально-экономического развития.

РФ занимает площадь около  $17 \cdot 10^6$  км<sup>2</sup>, протянулась на 10000 км с запада на восток и 3-4 тыс. км с севера на юг. В РФ встречаются все природно-климатические зоны кроме тропиков. На территории России имеется более 24 тыс. предприятия, загрязняющих окружающую среду. 33% выбросов дают предприятия металлургии, 29% - энергетики, 7% - химические предприятия и 8% - предприятия угольной промышленности. Более половины выбросов приходится на транспорт. Ежегодно в России улавливается и обезвреживается только 76% общего количества вредных отходов.

Крупнейшие реки России - Волга, Дон, Енисей, Обь, Печора - загрязнены органикой, соединениями азота, фенолом, нефтепродуктами, тяжелыми металлами.

На территории РФ ежегодно образуется 45 млрд. т. отходов, из них 20 млн. т. - не утилизируемые токсичные отходы, сбрасываемые в канализацию, в овраги и т.п.

За 50 лет из оборота вышло свыше миллиона гектаров пахотных земель, уменьшается их качество, около четверти угодий подвержены эрозии, опасные масштабы приобрели процессы заболачивания (около 12% земель), в рекультивации нуждается около 1.2 млн. гектаров. В результате чернобыльской аварии загрязнены радиоактивными веществами Брянская, Тульская, Орловская, Калужская и Рязанская области. Шестая часть продукции сельского хозяйства содержит нитратов выше нормы.

На территории России находится более  $10^9$  гектаров леса (1/4 мировых запасов). Эти ресурсы используются нерационально. Ежегодно лесовосстановительные работы отстают от рубки леса на 1.1 млн. гектаров.

За последние 20 лет произошли глубокие изменения в численности и жизнеспособности животного мира, многие экосистемы (особенно в европейской части) потеряли способность к самоочищению.

Более 70 млн. чел. дышит воздухом, содержащим в пять и более раз выше допустимых концентраций опасных для здоровья веществ. Более половины жителей России имеют ослабленное здоровье, около 25% хронически больны или физически неполноценны. Каждый десятый ребенок - генетически неполноценный, каждая четвертая женщина не может по генетическим обстоятельствам родить здорового ребенка, каждый четвертый мужчина - импотент.

Закон об охране окружающей среды - комплексный нормативный акт, регламентирующий природоохранительные отношения в сфере всей природной среды, устанавливает соотношение экологических и экономических интересов. В соответствии с Конституцией

сфера взаимодействия общества и природы делится на три группы отношений - природопользование, охрана окружающей среды, обеспечение экологической безопасности. На основе Закона об охране окружающей среды принято или планируется принять ряд природоохранных законов: “Об особо охраняемых природных территориях”, “О ядерной безопасности”, “Об отходах”, “Об охране озера Байкал” и т.п.

Полномочия в области охраны окружающей среды возложены на МВД, Минсельхоз, Федеральный надзор РФ по ядерной и радиационной безопасности, Госгортехнадзор России, Госкомсанэпиднадзор и др. Ряд полномочий делегировано республикам и др. автономиям в составе РФ, а также краям и областям: планирование, координация мероприятий по охране окружающей среды выдача разрешений, установление дифференцированных ставок платы и т.п. Кроме этого, органы местного самоуправления могут и должны также активно работать в области охраны природы: организовывать экологическую экспертизу, принимать решения об ограничении, приостановлении и т.п. экологически вредной деятельности и др. Граждане обязаны принимать участие в охране окружающей среды, соблюдать требования природоохранного законодательства, имеют право создавать общественные объединения, требовать предоставления своевременной и достоверной информации о состоянии окружающей среды и мерах по ее охране.

Общественные экологические объединения имеют право разрабатывать и утверждать свои экологические программы, требовать проведения государственной экологической экспертизы, проводить свою экспертизу, предъявлять в судах иски о возмещении вреда, причиненного экологическими правонарушениями.

Закон предусматривает комплекс мер экономического характера, регулирующих вопросы охраны окружающей среды: установление лимитов использования природных ресурсов, выбросов и сбросов загрязняющих веществ, размещения отходов; установление нормативов платы за использование природных ресурсов, предоставление налоговых и др. льгот предприятиям при внедрении ими малоотходных и ресурсосберегающих технологий и осуществлении др. мер по охране природы; введение специального налогообложения экологически вредной продукции или продукции: выпускаемой с применением экологически вредных технологий. Создаются государственные и общественные экологические фонды, предусмотрено добровольное и обязательное экологическое страхование.

Уполномоченные органы (например, Госкомсанэпиднадзор) устанавливает систему нормативов предельно допустимых вредных воздействий. Существует три группы нормативов: санитарно-гигиенические, экологические и вспомогательные. Существуют специальные ГОСТы, регламентирующие природоохранные технологии (например, ГОСТ 17.2.1.04-77), а также санитарные нормы и правила. Отдельно оговариваются предельно допустимые нормы применения агрохимии в сельском хозяйстве и нормативы предельно допустимых остаточных количеств химических веществ в продуктах питания.

В Законе вводятся понятия государственной и общественной экологической экспертизы. Такой экспертизе подлежат все предплановые, предпроектные и проектные материалы, а также экологические обоснования лицензий и сертификатов. Результаты общественной экспертизы являются обязательными после утверждения органами государственной экспертизы.

Проектные организации обязаны осуществлять авторский надзор за соблюдением соответствующих норм. Ввод в эксплуатацию осуществляется только при условии осуществления всех природоохранных норм, что удостоверяется актом комиссии, в состав которой должен входить представитель соответствующей организации, несущий персональную ответственность. Комплексные экологические требования к каждому отдельному предприятию конкретизируются в его экологическом паспорте, основные положения которого закреплены ГОСТом 17.00.04-90 “Система стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов. Экологический паспорт промышленного предприятия. Основные положения”. Отдельно оговариваются экологические требования к сельскохозяйственным мероприятиям и мелиорации.

Особые требования предъявляются к объектам энергетики, в т.ч. АЭС. Чернобыльская авария показала, во что может вылиться недостаточное внимание к вопросам безопасности АЭС. По настоянию общественности были репрофилированы, приостановлены, законсервированы Ростовская, Крымская, Татарская, Башкирская, Смоленская АЭС. Радиоактивное загрязнение реки Енисей вплоть до устья было вызвано сбросом охлаждающей воды в течение 35 лет.

Серьезные требования предъявляются также к ГЭС. Было приостановлено строительство Нижнекамской, Катунской, Туруханской, Чебоксарской ГЭС.

В соответствии с законом запрещается ввоз в целях хранения или захоронения радиоактивных отходов из др. государств, а также отправка в целях захоронения в космическое пространство. Отдельно оговариваются экологические требования при работе с химическими материалами. В частности, запрещается применение токсичных препаратов, не подвергающихся распаду и активно воздействующих на окружающую среду, применение новых веществ допускается только с разрешения соответствующих государственных органов. Предусматривается сокращение и полное прекращения производства веществ, вредно влияющих на озоновый слой атмосферы Земли.

Отдельные меры по охране окружающей среды касаются биологического воздействия. Запрещается применение и разведение биологических объектов, не свойственных данному региону, обязательно строгое соблюдение нормативов предельно допустимой концентрации микроорганизмов.

Закон регламентирует понятие чрезвычайной экологической ситуации, зон экологического бедствия, и зон острокритической экологической ситуации. К зонам экологического бедствия в РФ отнесены: зона аварии Чернобыльской АЭС, степные районы Калмыкии, Кузбасс.

Закон определяет структуру особо охраняемых природных территорий и объектов (заповедники, заказники, национальные парки, памятники природы и т.п.). Отдельные статьи посвящены Красной книге РФ и охране зеленых зон.

Наблюдение за состоянием окружающей среды, контроль за выполнением природоохранных мероприятий и соблюдением нормативов качества возлагается на службы экологического контроля. Это Госкомсанэпиднадзор, Минсельхоз, Геолком, Роскомгидромет /6/. Производственный экологический контроль осуществляется соответствующей службой предприятий.

Общественный экологический контроль осуществляется профсоюзами, трудовыми коллективами и др. общественными организациями.

Закон устанавливает понятие системы всеобщего, комплексного и непрерывного экологического образования и воспитания, профессиональной подготовки специалистов в средних и высших учебных заведениях. Так, имеется статья "Обязательность преподавания экологических знаний в учебных заведениях".

Закон указывает на ответственность за экологические правонарушения. Экологические правонарушения разделяются на проступки и преступления, за которые предусмотрена дисциплинарная, материальная, административная и уголовная ответственность. В УК РФ имеется серия статей, предусматривающих ответственность за экологические преступления. Закрепляется обязанность и порядок возмещения вреда, причиненного экологическим правонарушением.

В заключительном разделе Закона декларируются принципы международного сотрудничества в области охраны окружающей среды. Впервые принципы международного сотрудничества были обобщены в декларации Стокгольмской конференции ООН в 1972г., в 1982 г. Генеральная ассамблея ООН одобрила Всемирную хартию природы (ВХП). В 1992 г. в Рио-де-Жанейро были закреплены и расширены эти принципы. Можно указать конвенции и соглашения об охране окружающей среды, заключенные в разное время между правительством СССР и России относительно охраны окружающей среды.

Отдельно следует упомянуть конвенцию о международной торговле видами дикой фауны и флоры, об охране перелетных птиц, о сохранении белых медведей, об изменении климата и т.п.

## 1.2 Экологический мониторинг

Экология - наука о взаимодействии организмов с окружающей средой на разных уровнях организации живого: не только на уровне единичных организмов, но и на уровне сообществ, состоящих из популяций разных видов.

Принято разделять взаимодействие человека с окружающей средой на три общих вида:

- Стихийное антропогенное воздействие, когда человек использует среду, как амортизатор между человеком и источником воздействия, например, в качестве рассеивателя природных отходов (сброс загрязнителей);
- Воздействие с использованием природных возможностей — строительство городов, сельскохозяйственная деятельность и т.п.;
- Крупномасштабные преобразования природы — строительство водохранилищ, переброска стока рек и т.п.

Отдельно следует рассматривать воздействия, вызванные войной - самой разрушительной активностью человека по отношению к природе.

В мире накоплен большой объем информации, посвященный проблемам охраны окружающей среды, существует глобальная информационная справочная система "ИН-ФОТЕРРА", созданная на основе решений Стокгольмской конференции ООН по проблемам окружающей среды. В РФ информацию по вопросам охраны среды можно обнаружить в реферативных журналах ВИНТИ "Охрана городской среды", "Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов" и др. Кроме этого, выделены отдельные классы изобретений "Очистка промышленных и бытовых сточных вод" и "Удаление и переработка отходов" (СО2 и ВО9). Универсальным инструментом изучения самых разных антропогенных воздействий на природную среду является всесторонний анализ окружающей природной среды /5/. В 1972 г. перед проведением Стокгольмской конференции ООН по окружающей среде появился термин "мониторинг". Мониторингом предложено называть систему повторных наблюдений одного и более элементов окружающей среды. Мониторинг включает следующие основные направления деятельности:

- Наблюдение за факторами, воздействующими на окружающую природную среду, и за состоянием среды;
- Оценку фактического состояния природной среды;
- Прогноз состояния окружающей природной среды и оценку этого состояния.

Экологический мониторинг /2/ имеет целью измерение, оценку и прогноз антропогенных воздействий абиотической составляющей биосферы (в первую очередь речь идет о загрязнениях) и ответной реакции биоты на эти изменения, а также изменений в экосистемах как результат этих воздействий.

## 2 ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЪЕКТА

*Температура* — статистически формируемая термодинамическая величина, определяемая уровнем внутренней энергии тела.

Единица Т. — градус Кельвина, определяется, как  $1/273.16$  температуры тройной точки воды естественного состава, которая точно на  $0.01\text{K}$  выше температуры таяния льда. Воспроизводимость тройной точки воды —  $0.0002\text{K}$ . Существуют и иные единицы измерения температур:

градус Фаренгейта —  $^{\circ}\text{F}$  ( $^{\circ}\text{C}=5/9(^{\circ}\text{F}-32)$ );

градус Ренкина —  $^{\circ}\text{Rn}$  ( $\text{K}=5/9^{\circ}\text{Rn}$ ).

Исследования показывают, что для всех известных веществ зависимость их физических свойств от температуры нелинейна в различной степени. Например, шкалы, по-



строенные на основе объемного расширения ртути и спирта с отметками при температуре таяния льда и температуре кипения воды, расходятся в средней части примерно на 2К. Современный принцип построения температурной шкалы базируется на свойствах идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно. Начало отсчета находится в точке абсолютного нуля, вторая опорная точка — тройная точка воды. Такая шкала носит название *абсолютной температурной шкалы*.

Необходимость сопоставления результатов измерения температур в разных странах заставила искать пути создания международного эталона. В 1927 г. было сформулировано Положение о Международной практической температурной шкале (МППШ), которое затем неоднократно корректировалось и дополнялось (в 1933, 48, 68, 90 гг.)

## 2.1 Классификация методов измерения температур

Для измерения температур используются как *прямые*, так и *косвенные* методы. При косвенном методе измерения искомое значение величины находят расчетным путем на основании известной функциональной зависимости между этой величиной и вспомогательной, непосредственно измеряемой величиной.

В зависимости от характера контактирования первичного преобразователя с объектом, температуру которого измеряют, методы измерения температур делятся на две основных группы — *контактные* и *бесконтактные*. Приемный блок устройства, посредством которого производится измерение температуры, будем далее называть первичным преобразователем.

## 2.2 Контактные методы и устройства измерения температур

Для контактных методов характерен прямой контакт датчика с объектом измерения, а теплообмен осуществляется путем конвекции или посредством теплопроводности. При этом первичные преобразователи могут иметь линии связи для передачи выходного сигнала, или же результат измерения может быть зафиксирован наблюдателем визуально. В основном, контактные методы могут быть разделены следующим образом /4/:

- Метод теплового расширения, использующий линейное расширение (дилатометрические термометры), объемное расширение (жидкостные стеклянные термометры), разность коэффициентов линейного расширения (биметаллические термометры), зависимость давления какого-либо вещества от температуры (манометрические термометры);
- Терморезистивный метод, использующий термозависимость активного электрического сопротивления;
- Термошумовой, использующий термозависимость уровня тепловых шумов сопротивления;
- Метод ядерного квадрупольного резонанса, при котором измеряется резонансная частота прецессии;
- Метод плавления образцов, основанный на постоянстве температуры фазового перехода;
- Люминофорный метод, использующий термозависимость интенсивности при стабильном возбуждении;
- Жидкокристаллический метод, основанный на термозависимости цвета;
- Изооптический метод, использующий термозависимость коэффициента преломления;
- Частотный кварцевый метод, использующий термозависимость частоты колебаний кристалла;
- Метод с использованием термокрасок.

Для построения аналитической аппаратуры с использованием современных технологий автоматизации измерения, сбора и обработки информации, особенно привлекательны: терморезистивный, термоэлектрический, термошумовой, кварцевый частотный, ЯКР и ультразвуковой методы измерения температур.

### 2.2.1 Терморезистивный метод

Первичные преобразователи, применяемые в резистивной термометрии, принято называть термопреобразователями сопротивления (ТС). Для изготовления ТС используют чистые металлы, сплавы и полупроводники. Все ТС чувствительны к ионизирующим излучениям, при низких температурах сильно влияние магнитных полей.

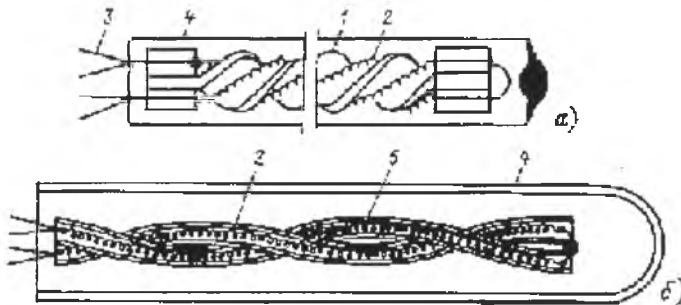
Наилучший и наиболее распространенный металл — Pt. Используются прецизионные и технические платиновые ТС. Конструктивно прецизионные платиновые ТС представляют собой бифилярную спираль на кварцевом каркасе, помещенную в герметизированную кварцевую пробирку.

Зависимость сопротивления от температуры аппроксимируется соотношениями:

$$R(t) = R_0(1 + At + Bt^2) \quad \text{при } 0 < t < 630^\circ\text{C}$$

$$R(t) = R_0(1 + At + Bt^2 + C(t-100)t^3) \quad \text{при } t < 0^\circ\text{C}$$

Здесь A, B, C - коэффициенты (B < 0).



а) на геликоидальном кварцевом каркасе

б) в кварцевой трубке

1-каркас; 2- платиновая спираль; 3- выводы; 4-оболочка; 5-кварцевая трубка

Рисунок 1. Конструкция чувствительного элемента стержневого прецизионного ТСП

Прецизионные платиновые ТС (ТСП) — наиболее точные приборы для измерения температуры. Воспроизводимость показаний в тройной точке воды может достигать  $\pm 0.01\text{мК}$ .

Серийные технические ТСП изготавливаются с номинальными сопротивлениями 1, 10, 50, 100, 500 Ом трех классов точности -А ( $\pm 0.05\%$ ), В ( $\pm 0.1\%$ ), С ( $\pm 0.2\%$ ).

Источники нестабильности сопротивления ТСП - химическое образование  $\text{PtO}_2$  на поверхности платиновой проволоки и механические напряжения.

Иногда (при измерении быстроменяющихся температур) используют пленочные ТСП, представляющие собой слой платины, напыленный на стеклянную или керамическую подложку. Параметры существенно хуже, однако пленочный ТСП применяется в воздушных, газовых и жидкостных потоках.

ТС на основе меди (ТСМ) применяются в диапазоне  $-200 - +200^\circ\text{C}$ . Выпускаются с номиналами 10, 50, 100 Ом класса В ( $\pm 0.1\%$ ), и С ( $\pm 0.2\%$ ). Достоинства - высокий ТКС, хорошая линейность, дешевизна. Недостаток - сильная окисляемость. Используются также Ni, W. Последний применяется в виде бескаркасной проволоки (иногда золоченой) для измерения температур газовых потоков. Для низких температур используется Rb ( $> 7.2\text{К}$ ) и In ( $> 3.4\text{К}$ ).

ТС на основе сплавов имеют ряд преимуществ (прочность, стойкость, устойчивость к агрессивным воздействиям, высокий ТКС). Чувствительны к магнитным полям. Применяется сплав  $Ro+Fe$  для диапазона 1-273К, марганцин (4.2 - 300К), константан. Сплав  $Ro+Fe$  до 40К ведет себя как железо, выше - как родий. Последовательное включение сопротивления из марганцина и никеля позволяет получить высокую линейность.

Полупроводниковые ТС — термисторы применяются в диапазоне -100-+300°С. Изготавливаются на основе оксидных полупроводников (КМТ -  $Co+Mn$ ; ММТ -  $Cu+Mn$ ; МКМТ -  $Cu+Co+Mn$ ). По форме бывают бусинковые, дисковые и стержневые; размер - несколько миллиметров. Зависимость сопротивления от температуры описывается выражениями:

$$R=A \exp(B/T);$$

$$R=A1 \exp(B1/T+C1/T^2) \text{ и др.}$$

Недостатки - узкий диапазон измеряемых температур, необратимое старение (быстрее, чем для  $Me$ ). Достоинство - высокая чувствительность к температуре (на порядок больше, чем у  $Me$ ). Для низких температур (4.2 - 13.81К) применяют  $Ge$ .

### 2.2.2 Термоэлектрический метод

В качестве чувствительного элемента применяются, элементы, принцип действия которых основан на эффектах Зеебека, Пельтье и Томсона.

Эффект Зеебека заключается в возникновении термоЭДС в замкнутом контуре, состоящем из двух различных проводников, если места спаев имеют различную температуру.

Эффект Томсона заключается в возникновении термоЭДС между концами однородного проводника.

Эффект Пельтье состоит в охлаждении или нагревании места спая двух различных проводников, в зависимости от направления тока. Широко применяется в системах терморегулирования и термостатирования.

ТермоЭДС (результат совместного действия эффектов Зеебека и Томсона) не зависит ни от сечения, ни от длины, ни от удельных сопротивлений проводников.

Как правило, измерительный прибор включается в разрыв цепи между проводниками или в разрыв одного из проводников. При этом действует правило: если точки контактов находятся при одинаковых температурах, то это включение никак не влияет на величину термоЭДС. Для подсоединения термопары к удаленному измерительному прибору используются компенсационные провода, подключаемые к термопаре с соблюдением полярности. Материал проводов подобран так, чтобы не вносить искажений величины термоЭДС. Для термоэлектродов характерна неоднородность термоЭДС (вдоль электродов), причем она может возникать и в процессе эксплуатации.

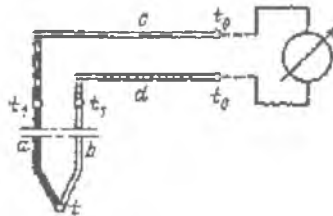


Рисунок 2. Цепь термопары с компенсационными проводами

Распространены термопары следующих типов: PtRo-Pt, вольфрамрений - вольфрамрений (ВВ), хромель-копель (ХК) и др. PtRo-Pt (ПП) характеризуется высокой ста-

бильностью в различных средах. В соответствии с МПТШ-68, ПП определен в качестве интерполяционного прибора в диапазоне 630.74-1064.43К. с использованием зависимости термоЭДС ПП от температуры

$$E(t, t_0) = a + bt + ct^2.$$

ВВ может быть использован для измерений температур до 2200°C. Для температур ниже -200°C м.б. использованы сплавы Кондо (твердые растворы металлов и небольшого количества переходных или редкоземельных металлов), для измерения гелиевых температур (~4К) применяется термопара, один электрод которой изготовлен из сплава Au-Fe, а другой - медь или хромель. Для измерения температур выше 3000К были предложены термопары из карбидов переходных металлов (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf).

Конструктивно термоэлектрические преобразователи (ТЭП) выполняют в запаянной трубке с изоляцией  $Al_2O_3$  или MgO. Для снятия напряжений и уменьшения неоднородности применяют завершающий отжиг. Применяются также пленочные конструкции, получаемые путем напыления.

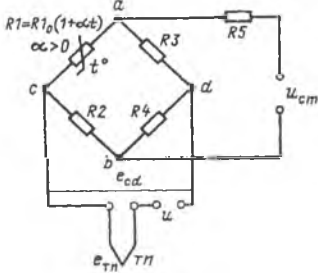


Рисунок 3. Устройство для введения поправки на температуру

ТЭП чувствительны к ионизирующим излучениям (нагрев поглощенными квантами, дефекты кристаллической решетки, трансмутация). Давление, вызывающее упругие деформации, искажает термоЭДС, но после снятия нагрузки свойства восстанавливаются. При эксплуатации в магнитном поле имеют место термомагнитные эффекты, особенно в продольном направлении. Менее подвержены этому влиянию ТЭП с высокой теплопроводностью материала термопар. Возможны электромагнитные наводки на ТЭП (особенно в электропечах). Применяют экранировку спаев и включение в цепь фильтров.

Необходимо учитывать температуру свободных концов термопары. Практически применяются системы компенсации температуры свободных концов (т.н. коробки холодных спаев (КХС) представляют собой мост, равновесие которого имеет место при нулевой температуре, а при отклонении от нуля, напряжение разбаланса корректирует изменения термоЭДС).

### 2.2.3 Кварцевый (частотный) метод

Кварцевый термометр состоит из кварцевого резонатора, генератора и регистрирующего прибора. Как правило, используются при температурах от 0 до 125°C. Теоретически ограничены температурой 573°C (потеря пьезоэлектрических свойств). Основное достоинство - частотный выход. Погрешность обусловлена генератором (при термостатировании с точностью  $\pm 0.5$ -1К м.б. 0.002К), неравномерностью температурного поля в резонаторе и гистерезисом, обусловленным механическими напряжениями на границе кварц-электрод. Общая погрешность м.б.  $\pm 0.01$ К в указанном диапазоне.

### 2.2.4 Термшумовые термометры

Используется зависимость интенсивности тепловых шумов от температуры. Основная проблема реализации - точность измерения малых напряжений. Используют различные варианты построения. Например, применяется поочередное подключение двух сопротивлений к измерительной схеме. Если одно находится при известной температуре, то искомая температура определяется выражением -  $T = T_0 R_0 / R$  (при условии равенства квадратов измеренных напряжений). Интересна система, в которой сигнал от чувствительного элемента подается на два усилителя, выходные сигналы которых сравниваются коррелометром. Таким образом, удается избавиться от шумов самих усилителей. Недоста-

ток - дрейф усилителей и коррелометра. В области гелиевых температур погрешность может быть  $\pm 0.3\text{мК}$ . Интересен вариант измерения, заключающийся в подсчете числа выбросов шума, превышающих некоторый порог за единицу времени. Целесообразно использование при очень низких или очень высоких температурах. Малочувствителен к радиоактивному излучению.

### 2.2.5 Квадрупольные ядерные термометры

Здесь температура преобразуется в частоту ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) вещества, используемого в качестве чувствительного элемента. Зависимость частоты резонанса от температуры нелинейна, кроме того, теоретические модели не всегда позволяют описать ее с достаточной точностью, вследствие чего требуется индивидуальная градуировка. Однако эта зависимость определяется молекулярными и атомными константами кристаллической решетки вещества и отличается высокой стабильностью. Для практической реализации необходимо вещество с высоким температурным коэффициентом ЯКР, узкой резонансной полосой и широким температурным диапазоном. Обычно используются:  $\text{KClO}_3$  в диапазоне 10-400К и  $\text{Cu}_2\text{O}$  до 870К. Выбранное вещество помещают внутрь катушки, питающейся от генератора, при совпадении частоты с резонансной наблюдается уменьшение добротности катушки. Различают схемы со стационарным и импульсным возбуждением. Удалось получить погрешность в указанном диапазоне порядка 0.001-0.005К. Погрешность обуславливается атмосферным давлением, примесями, расширением резонансной линии под воздействием слабого магнитного поля.

### 2.2.6 Акустические термометры

Используют зависимость скорости распространения звука в твердых телах, жидкостях и газах от температуры. Температурозависимый параметр - модуль упругости материала. В качестве излучателей используются пьезоэлектрические и магнитострикционные преобразователи. Материал - Re, Mo, Ru, сапфир и др. Применяется метод ступенчатого бруска (измеряется разность хода при отражении от уступа и конца стержня) резонансные методы и др. Источники погрешности - нестабильность параметров материала, ложные отражения, искажения акустического сигнала. Нечувствителен к радиоактивному излучению, благодаря чему может использоваться в активной зоне реакторов, позволяет измерять температуры до 5000К, может быть использован для измерения температуры газовых потоков. Позволяет создавать многофункциональные приборы с одновременным измерением скорости, обнаружением дефектов и т.п.

### 2.2.7 Термометры на основе диодов и транзисторов

Используют зависимость параметров р-п перехода от температуры. Чаще используют зависимости прямых параметров от температуры, например, прямое напряжение на переходе, которое изменяется с температурой со скоростью порядка 2.5 мВ/К. Температурный диапазон шире, чем при использовании полупроводника по прямому назначению, сверху ограничен процессом перехода примесного полупроводника в собственный и уменьшением пробивного напряжения, снизу - уменьшением концентрации основных носителей. Недостаток - значительный разброс параметров. Достоинство - высокая стабильность. Общая погрешность - 0.3-2К.

## 2.3 Бесконтактные методы и устройства измерения температуры

Все эти методы (*методы термометрии*) основаны на использовании того или иного свойства теплового излучения объекта. При использовании этих методов измеряется интегральная энергетическая яркость, описываемая с достаточным приближением законом Стефана-Больцмана, яркость в узком спектральном диапазоне (формула Планка), отноше-

ние яркостей в нескольких спектральных интервалах или спектральное распределение яркости.

Пирометры эффективны, когда невозможен доступ к объекту (в вакуумных печах и баллонах, при операциях в медицине), когда необходимо измерять температуру макрообъектов (усредненная величина) или микрообъектов. В последнем случае контакт с измерителем может повлиять на измеряемую температуру. Пирометры позволяют определять температуру глубинных областей объекта без нарушения целостности оболочки, обладают высоким быстродействием, позволяющим определять температуру быстропротекающих процессов, теоретически не ограниченным диапазоном измеряемых температур. Существуют сканирующие пирометры (тепловизоры), исследующие распределение температуры. Недостаток пирометров - сложность по сравнению с контактными термометрами, и, следовательно, меньшую надежность.

В целом все пирометры можно разделить на объективные и визуальные [4]. Визуальные пирометры требуют непосредственного наблюдения исследователем, объективные в качестве фотоприемника используют фотоумножители, фотоэлементы и т.п. По принципу действия пирометры могут быть разделены на пирометры прямого преобразования и компенсационные (наличие контура обратной связи).

### 2.3.1 Монохроматические пирометры

Визуальный пирометр представляет собой оптический прибор, в котором наблюдатель производит визуальное сравнение яркости объекта и нити лампы накаливания через селективный светофильтр. Если разность яркостей меньше порога контрастной чувствительности глаза, то нить как бы "исчезает" на фоне объекта. Зная силу тока в лампе, при которой происходит "исчезновение" нити, можно определить температуру объекта. Для расширения диапазона температур кроме селективного светофильтра вводится еще и поглощительный. Современные визуальные пирометры способны измерять температуру от 700°С до 10000°С. Пирометры с исчезающей нитью переменного накала получили широкое распространение в современной практике. Лампа сравнения такого пирометра (пирометрическая лампочка) имеет тело накала в виде круглой или плоской нити из вольфрама. Нижний предел измерения визуальных пирометров определяется пороговой чувствительностью человеческого глаза. Обычно нижний предел измерения визуальных пирометров составляет 800°С. Возможно его уменьшение до 700°С или даже 650°С, однако это связано с необходимостью достаточно длительной темновой адаптации глаза и значительным увеличением погрешности измерения. Более эффективное решение проблемы обеспечивает применение электронно-оптических преобразователей изображения (ЭОПИ), которые позволяют получать на экране изображения объектов, нагретых ниже видимого свечения. Такой преобразователь встраивают в окулярную систему пирометра и, рассматривая на экране одновременно изображение объекта измерения и нити пирометрической лампочки, уравнивают их яркости, изменяя обычным образом ток лампочки. Использование ЭОПИ позволяет снизить предел измерения до 400°С, при этом один и тот же пирометр можно использовать в различных температурных диапазонах со сменными окулярами (обычный и ЭОПИ). Объективные монохроматические пирометры используют автоматическую регулировку тока через лампу. Потоки излучения от лампы и объекта поступают на фотоприемник поочередно, при этом на выходе фотоприемника формируется сигнал с переменной составляющей, частота которой определяется скоростью коммутации потоков излучения, а амплитуда - разницей в яркости. Сигнал управления вырабатывается фазочувствительным детектором, и через интегратор управляет током лампы. Разновидностью являются спектропирометры, позволяющие выделять различные участки спектра излучения.

Основная составляющая методической погрешности заключается в различии между истинной температурой объекта и его яркостной температурой. Общая погрешность визуальных пирометров во многом определяется квалификацией наблюдателя и может достигать величины 0.5%. Для объективных пирометров 1-2%.

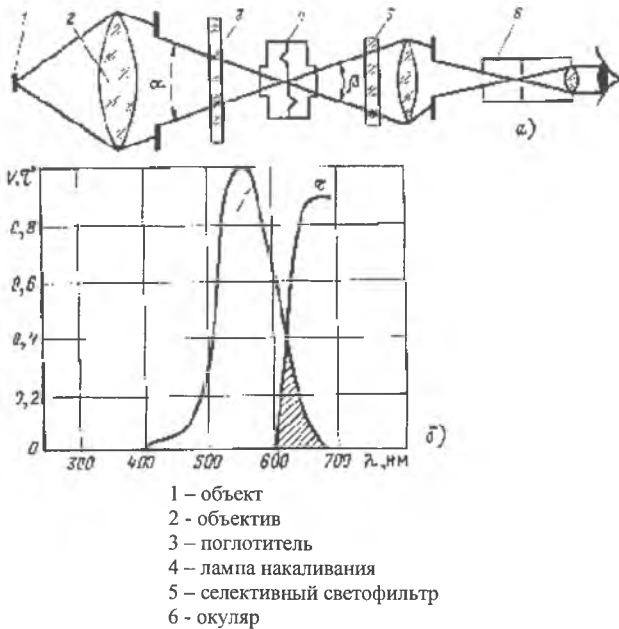


Рисунок 4. Оптическая схема монохроматического визуального пирометра с исчезающей нитью

### 2.3.2 Пирометры частичного и полного излучения

Эти пирометры наиболее распространены. В пирометрах частичного преобразования спектральный диапазон определяется приемником излучения и оптикой. В пирометрах полного преобразования в качестве фотоприемника используется термобатарея с зачерненной поверхностью, оптические системы выполняются линзовыми, диафрагменными и зеркальными.

Для пирометров полного излучения особенно существенна погрешность от поглощения в среде ( $\text{CO}_2$ , пары воды).

### 2.3.3 Пирометры спектрального отношения

Пирометры спектрального отношения преобразуют излучение объекта в двух выбранных спектральных интервалах и формируют сигнал, пропорциональный отношению или логарифму отношения энергетических яркостей объекта. Выполняются по 3-м схемам:

- с использованием уравнивания (рис. 5а), т.е. приводят отношение величин к единице путем применения редуцирования к одной из величин. В момент достижения равновесия положение редуцирующего элемента пропорционально отношению величин.
- с использованием стабилизации одной из величин (рис. 5б). Здесь используют общее редуцирование; после редуцирования значение второй величины пропорционально отношению.

- с двойным редуцированием (рис. 5в). Одну величину поддерживают постоянной с помощью общего редуцирования, а вторую, посредством отдельного редуцирования, уравнивают с первой. При этом информативно положение второго редуцирующего элемента.

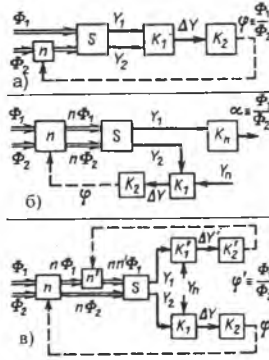


Рисунок 5. Схемы пирометров спектрального отношения

### 3 ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА

#### 3.1 Классификация методов измерения влажности воздуха

Измерение влажности окружающей среды — еще не устоявшееся направление измерительной техники. И хотя уже существуют десятки методов измерения влажности воздуха и сотни видов приборов, реализованных на их основе, поиск новых методов и приборов продолжается. И это закономерно, так как в одном случае нужны приборы для оценки малых количеств влаги воздуха, в других — требуется фиксировать небольшие изменения влажности, в третьих — необходимы измерения влаги в широких пределах температур и т.д.

Исходными требованиями к измерителям влажности среды, окружающей человека, являются санитарные нормы на метеосостояние (С.Н. 245-11), рекомендуемые значения оптимальной влажности 30—60% в зависимости от температуры. Для теплого периода года при 28°C допускается влажность 55%; при 27°C—60%; при 26°C—65%. Измерения с достаточной точностью существующими конструкциями приборов пока не обеспечены, хотя выдвигаются весьма жесткие требования.

Рассмотрение методов измерения влажности воздуха начнем с их классификации, хотя до настоящего времени общепринятой классификации еще нет. Одной из наиболее удачных является классификация, предложенная С. П. Демичевым (рис.6). Она отличается общим подходом к классификации приборов контроля среды, так как основана на фазовом состоянии измеряемой влаги.

Переход из одной фазы в другую информативен и используется при измерении влажности. Переход характеризуется величиной температуры. Температура и влажность — две тесно связанные друг с другом формы активного воздействия на человека факторов окружающей среды. Использование динамики перехода влаги из одной фазы в другую и позволило разделить методы измерения на однофазные и двухфазные. Последняя группа основана на использовании динамики перехода из одной фазы в другую, или равновесия между газовой и сконденсированной фазами.



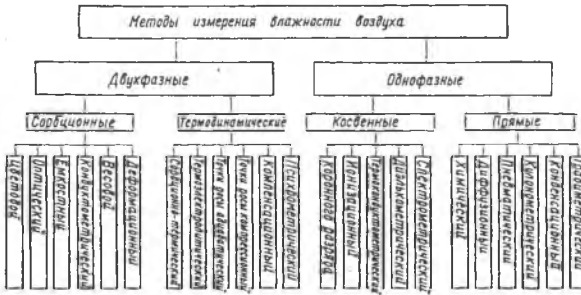


Рис.6 Классификация методов измерения влажности

Рассмотрим в виде примеров наиболее характерные методы измерения, которые перспективны для комплексного определения параметров воздушной среды.

### 3.2 Прямые методы

Прямые методы относятся к классу однофазных. Эти методы позволяют измерять количество водяного пара или его: парциальное давление непосредственно в контролируемой пробе, а затем, зная объем пробы и температуру, определять и относительную влажность.

#### 3.2.1 Весовой метод

Используют метод для оценки нескольких параметров среды, в частности для определения наличия в ней любых примесей. Для этого пробу воздуха определенного объема пропускают через сорбент. Изменение массы последнего и является мерой влажности воздуха.

Источниками методических погрешностей могут быть:

- забор пробы воздуха из места, не характерного для оценки объема воздуха;
- наличие в воздухе аэрозолей, механических и бактериальных примесей;
- изменение давления атмосферы;
- колебания температуры в процессе измерения.

Источниками инструментальных погрешностей могут служить неточность в определении объема пробы воздуха, а также массы сорбента до и после измерения; а также недоучет колебаний давления и температуры. Оценивая точность весового метода, следует признать его одним из достоверных. Не случайно на основе этого метода создают эталоны с погрешностью не более 0.1%. Существенным и основным недостатком метода является громоздкость аппаратуры, продолжительность измерений, трудоемкость и сложность автоматизации измерения.

#### 3.2.2 Конденсационный метод

Конденсационный метод относится к прямым методам, основанным на конденсации пара при охлаждении влажного воздуха с последующим измерением количества образовавшегося конденсата. Основная методическая погрешность заключается в том, что часть влаги не конденсируется. Для уменьшения этой погрешности влагу, уносимую воздухом, определяют расчетным путем.

$$X_{\theta} = \frac{E_T}{P - E_T} + \frac{V_K}{V_B} \cdot \frac{760}{P - E_T} \cdot \frac{T}{273},$$

где  $X_{\theta}$ —объемное влагосодержание;  $E_T$ —давление насыщенного водяного пара при температуре  $T$ ,  $T$ —температура охлажденного» воздуха;  $P$ —давление воздуха при его выходе из теплообменника;  $V_K$  - объем конденсата в пересчете на объем пара при 273 К и - 1033 мб;  $V_B$ —объем воздуха, выходящего из теплообменника.

Прибор состоит из теплообменника, измерителей температуры, давления, объема воздуха и количества конденсата. Все они могут служить источниками инструментальных погрешностей.

Достоинство метода — его пригодность для измерений в условиях большого влагосодержания и при высокой температуре. Общая погрешность невелика.

### 3.2.3 Кулонометрический метод

Мерой оценки влажности является количество электричества, израсходованное на электролиз поглощенной влаги. Известно, что электролиз 93.5 мкг воды требует 1К электричества. Известен и объем воздуха, участвующий в процессе измерения. Кулонометрический гигрометр состоит из побудителя расхода, расходомера, электролитической ячейки, источника постоянного напряжения и микроамперметра. Электролитической ячейкой служит трубка из химически стойкого электроизоляционного материала, например фторопласта. Внутри трубки расположены два электрода из химически стойкого металла (платины), покрытые пленкой из особенно активного сорбента, например фосфорного ангидрида. Воздух, расход которого измеряется, пропускают через трубку с постоянной скоростью. К электродам подводят напряжение постоянного тока. Величина тока зависит от количества влаги, поглощаемой сорбентом, покрывающим электроды. Методическая погрешность порождается током, возникающим при отсутствии влажного воздуха и вызываемым специфической каталитической особенностью платиновых электродов, а также наличием химических примесей в воздухе—таких, как аммиак, хлор, фтористый водород. Инструментальная погрешность обусловлена неточностью измерения расхода воздуха, пропускаемого через ячейку. Скорость прохождения воздуха может изменяться, так как при длительной эксплуатации нарушается поверхность электродов, и уменьшаются сорбционные свойства поглотителя. Даже краткое описание метода свидетельствует об его эксплуатационных недостатках. Однако относительно небольшая суммарная погрешность измерений (5%) объясняет достаточно широкое применение кулонометрических влагомеров и их выпуск большими сериями.

Измерение влажности окружающей человека среды посредством прямых методов представляет собой многооперационный и трудоемкий процесс, содержащий забор воздуха и сорбцию влаги, и преобразование сорбированной влаги в состояние возможной количественной оценки и т. д. Все это затрудняет широкое использование прямых методов измерения для комплексной оценки среды. Но прямые методы измерения всегда предпочтительнее косвенных, и поэтому поиск явлений, с помощью которых можно было бы создавать гигрометры прямого измерения, вполне оправдан.

## 3.3 Косвенные методы

Косвенными называют методы, в которых для оценки количества влаги в окружающей среде используется зависимость свойств воздуха от концентрации водяного пара.

### 3.3.1 Метод теплопроводности

Теплопроводность влажного воздуха, подобно газовой составляющей, при определенной температуре и давлении зависит от влагосодержания:

$$\lambda_B = \lambda_n \alpha + \lambda_c (1 - \alpha),$$

где  $\lambda_B, \lambda_n$  и  $\lambda_c$  — соответственно теплопроводности влажного воздуха, водяного пара и сухого воздуха;  $\alpha$  — влагосодержание в долях единицы.

Схема измерения состоит из моста, включающего четыре плеча с четырьмя ячейками сопротивления. Прибор учитывает разбаланс измерительного моста и указывает содержание влаги. Достоинство метода — возможность его использования для авто- и телметрии, а это означает, что гигрометр, работающий на принципе измерения теплопроводности в зависимости от содержания влаги, может быть использован в системах автоматического регулирования микроклимата в помещениях. Источником методической погрешности является влияние различного вида примесей, находящихся в любой фазе, температуры и давления на величину суммарной теплопроводности. Инструментальная погрешность невелика — она не превышает погрешности обычного измерительного моста. Суммарная погрешность составляет несколько процентов.

### 3.3.2 Спектрометрический метод

Спектрометрический метод основан на том, что спектр поглощения водяного пара в инфракрасной области имеет несколько зон поглощения с центрами около  $\lambda$ , равными 0,94; 1,1; 1,38; 1,87; 2,7; 3,2; 3,6; 6,3 мкм.

Интенсивность излучения на частоте  $\nu$ , проходящего через поглощающую среду, изменяется по экспоненциальному закону

$$I_\nu = I_0 \exp(-k_\nu a l),$$

где  $I_0$  и  $I_\nu$  — интенсивность излучения, падающего на пробу газа и прошедшего через нее;  $k$  — коэффициент поглощения на частоте  $\nu$ ;  $a$  — абсолютная влажность газа;  $l$  — длина оптического пути. Поглощение определяется выражением:

$$A_\nu = \frac{I_0 - I_\nu}{I_0} = 1 - \exp(-k_\nu a l).$$

На реальную величину поглощения влияют следующие факторы: геометрическая длина пути, температура, давление газа, наличие посторонних примесей. Поэтому пользуются функцией поглощения, полученной экспериментально. Для устранения погрешностей, от влияния примесей используют способ сравнения поглощения исследуемого газа на двух участках спектра. Длину волн подбирают так, чтобы первая из них находилась в полосе интенсивного поглощения водяным паром, а вторая, достаточно близкая к первой, — вне этой полосы. Величину поглощения обычно измеряют по положению оптического клина, компенсирующего изменение интенсивности излучения в измерительном канале прибора. Интенсивность поглощения можно также регистрировать с помощью оптико-акустического эффекта.

В гигрометрии используется и ультрафиолетовая область спектра. Разработаны приборы, использующие линию  $\alpha$  серии Лаймана излучения водорода. Основной их недостаток — малый срок службы источников излучения. В последнее время в качестве источников излучения стали применять оптические квантовые генераторы. Достоинства спектрометрического метода — высокая чувствительность, безынерционность. Недостатки — сложность приборов, чувствительность к внешним условиям и посторонним примесям.

### 3.3.3 Диэлькометрический метод

Диэлькометрический метод основан на зависимости диэлектрических свойств газа от влагосодержания. Предложены эмпирические формулы зависимости показателя преломления воздуха от парциального давления водяного пара

$$N = 77.6 (P - e) / T + 72e / T + 3.75 \cdot 10^5 e / T^2,$$

где  $P$  и  $e$  — полное и парциальное давление водяного пара, мб;  $T$  — температура, К-

относительная влажность воздуха измеряется в процентах:

$$\varepsilon = 2.68 \cdot 10^{-4} T / (T_N - 77.6 P),$$

где  $E$ —давление насыщенного пара при температуре  $T$ , мб.

Точность метода на частоте до 50 МГц невелика. На СВЧ частотах (до 30 ГГц) при тщательном изготовлении прибора погрешность может быть снижена примерно до 1% относительной влажности при 20°C. Достоинства СВЧ-метода - высокая чувствительность и точность, высокое быстродействие, отсутствие влияния на исследуемый газ. Недостатки метода - сложность и высокая стоимость измерительной аппаратуры, необходимость стабилизировать температуру и давление воздуха или компенсировать их влияние. Погрешности могут возникать из-за загрязнений, капельной влаги, паров полярных жидкостей, других газов в анализируемом воздухе.

### 3.4 Термодинамические методы

Массоперенос вода — пар сопровождается теплопереносом за счет скрытой теплоты парообразования. Скорость массопереноса определяется температурой испаряющей поверхности и давлением пара в окружающей среде. Эту зависимость используют при измерении влажности воздуха с помощью нескольких термодинамических методов.

#### 3.4.1 Психрометрический метод

Психрометрический метод - один из самых распространенных - основан на зависимости между упругостью водяного пара и разностью показаний сухого и смоченного термометров. Эта зависимость выражается полуэмпирической психрометрической формулой

$$e = E_m - A P (T_c - T_m),$$

где  $T_c$  и  $T_m$  — температура сухого и смоченного термометров соответственно;  $E_m$ — давление насыщения водяного пара при температуре  $T_m$ ,  $P$ —атмосферное давление;  $A$ — психрометрический коэффициент.

Величина психрометрического коэффициента зависит от конструктивных особенностей психрометра (размера и формы чувствительного элемента термометра, теплопроводности его оболочки, вида защиты от радиации), а также от состояния смачиваемой ткани. В наибольшей степени  $A$  зависит от скорости обдува смоченного термометра. Для повышения точности измерений влажности создают принудительный обдув термометров. Но при скорости обдува, превышающей 3 м/с, психрометрический коэффициент перестает зависеть от скорости обдува и принимается равным 0,000662. Теория пока не может учесть всех факторов, влияющих на величину психрометрического коэффициента. Экспериментальные данные разных авторов несколько расходятся в оценке величины  $A$ .

Погрешность измерения влажности воздуха психрометром определяется погрешностями измерения температур  $T_c$  и  $T_m$ , атмосферного давления  $P$  и, наконец, зависимостью  $A$  от внешних условий. Психрометр чувствителен к загрязнению фитиля, особенно гигроскопичными солями. Чувствительность и точность психрометра понижаются с уменьшением температуры окружающей среды. Постоянная времени психрометров составляет от 1 до 3 мин.

#### 3.4.2 Метод "точки росы"

К числу основных методов измерения влажности относится и метод измерения по "точке росы". Этот метод основан на принципе Ренью. Его смысл состоит в том, что в условиях равномерного охлаждения некоторого объема влажного воздуха при постоянном суммарном давлении парциальное давление составляющих газового состава воздуха и водяного пара остается постоянным до момента насыщения, т. е. до начала перехода водяного пара из газообразной фазы в жидкую. При этом существует зависимость давления насыщенного водяного пара над плоской поверхностью воды от температуры. Определение парциального давления или оценка влажности окружающей среды сводится к измерению

температуры насыщения. О насыщении можно судить по появлению водяной пленки или по неизменной толщине ее на плоской поверхности.

Таким образом, для измерения влажности по методу "точки росы" надо иметь поверхность, на которой конденсируется влага при изменении температуры, устройство для изменения температуры этой поверхности (подогреватель и охладитель), измерительную систему для фиксации момента появления влаги на конденсационной поверхности или устройство для контроля толщины водяной пленки и, наконец, средство для измерения температуры осаждения конденсата. Поверхностью, предназначенной для осаждения конденсата, служит отполированная или гальванически обработанная пластина. Появление конденсата в простейших гигрометрах обнаруживается визуально.

В автоматизированных гигрометрах точки росы момент появления конденсата определяется по изменению величины отраженного или рассеянного светового потока. Сигнал, свидетельствующий о рассеянии светового луча, может быть использован для автоматического поддержания температуры поверхности измерительной пластины на уровне точки росы.

Момент появления конденсата на пластине можно фиксировать и другими методами, в частности кондуктометрическим. Но применение кондуктометрии требует замены металлической пластины изоляционной, на которую наносится проводящий слой, служащий электродом. Изменение поверхностного сопротивления, происходящее при появлении конденсата, позволяет получить электрический сигнал, который используется в системе регулирования температуры пластины для поддержания ее на уровне точки росы. Для этого же можно использовать поглощение  $\alpha$ - или  $\beta$ -излучения радиоактивного изотопа малой энергии. Изменение величины поглощения или отражения проникающего излучения также несложно применить в системе регулирования температуры пластины.

Разнообразны и системы подогрева или охлаждения. Широко применяется термоэлектрический эффект, причем температуру пластины измеряют с помощью термисторов или терморпар. Конструкция измерителя температуры должна обеспечивать минимальный перепад температуры между поверхностью осажденного конденсата и термометров.

Источником методической погрешности является постепенное загрязнение поверхности пластины. Инструментальная погрешность обуславливается неточностями при измерении температуры и при фиксации момента появления конденсата.

Основное достоинство метода — высокая точность измерения. Погрешность не превышает долей процента даже в широком диапазоне температур и давлений. Существенный недостаток — многооперационность измерений и сложность используемой аппаратуры.

### 3.4.3 Термоэлектrolитический метод

Термоэлектrolитический метод аналогичен методу точки росы. Разница лишь в том, что определяется температура равновесия водяного пара в окружающей среде и насыщенного раствора какого-либо вещества. Растворение любого вещества в воде, в соответствии с законом Рауля, ведет к понижению давления насыщенного водяного пара над поверхностью раствора при постоянной температуре. Насыщенному раствору при данной температуре соответствует вполне определенное давление насыщения водяного пара. Для насыщенных растворов разных веществ существует определенная зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры. Зная эту зависимость и определив равновесную температуру системы пар—раствор—твердое вещество, можно определить давление пара в окружающей среде.

В гигрометрии часто используют растворы солей. Электропроводность раствора соли позволяет легко обнаруживать конденсат и следить за изменением его массы. Постоянство электропроводности раствора соответствует постоянству его массы, что указывает на достижение равновесной температуры. Наибольшее распространение среди солей, применяемых в гигрометрии, получил хлористый литий. Эта соль обладает высокой

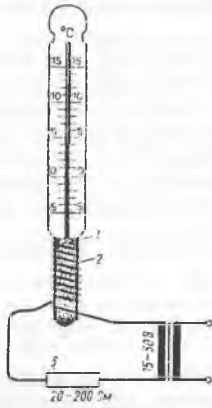
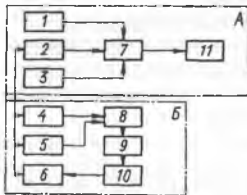


Рисунок 7.  
Хлористолитиевый датчик

этого слой LiCl высыхает и протекание тока прекращается, слой вновь охлаждается и начинает поглощать влагу из воздуха. Между высыханием слоя и поглощением воды проходит несколько минут, по истечении которых устанавливается равновесная температура. Хлористолитиевые подогревные датчики взаимозаменяемы, достаточно надежны, мало чувствительны к запылению и загрязнению. Погрешность измерения влажности для этих датчиков составляет 3—5%.

Для измерения влажности могут быть, помимо хлористого лития, использованы и другие соли.

Интересный вариант прибора для измерения влажности по переходу газообразной фазы влаги в жидкую создал С.П. Демичев /7/.



1-термометр окружающего воздуха, 2-термометр влажочувствительного эл-та, 3-компенсационный термометр, 4-влажочувствительный эл-т, 5-термометр стабилизации толщины конденсата, 6-термобатарея, 7-формирователь сигнала влажности, 8-схеме сравнения, 9-усилитель, 10-фазочувствительный детектор, 11-индикатор

Рисунок 8. Функциональная схема термодинамического гигрометра

В качестве влажочувствительного элемента был выбран монокристалл хлористого натрия, поскольку его равновесная относительная влажность почти не меняется в широком диапазоне температур. Следовательно, если с помощью регулятора температуры сохранять на влажочувствительном элементе постоянное количество влаги, то мерой относительной влажности может служить разность температур. Описываемый гигрометр относится к группе приборов гигротермического равновесия и является вариантом прибора точки росы. Сигнал разбаланса измерительного моста, одним из плеч которого является монокристалл хлористого натрия, приводит в действие терморегулятор, а разность между равновесной температурой кристалла и температурой окружающей среды позволяет оценить величину влажности окружающей среды и ее изменение, если оно происходит. На рис.8 показана схема, которая была использована при создании прибора и которая позволила измерять температуру и ее изменения при малых размерах кристалла и наличии на

гигроскопичностью. Равновесная относительная влажность для нее около 12%. Это значит, что при относительной влажности окружающей среды выше 12% хлористый литий поглощает влагу, и для достижения равновесной температуры достаточен только подогрев, что значительно упрощает задачу терморегулирования.

Большинству хлористолитиевых датчиков влажности для подогрева требуется ток, протекающий через электролит. Такой способ не требует для автоматического поддержания температуры раствора на равновесном уровне какого-либо другого устройства, кроме источника переменного напряжения. На термометр надевают чехол из стеклоткани (рис.7), поверх которого наматывают две проволочки из благородного металла, так чтобы они не соприкасались друг с другом. Стеклоткань пропитывают водным раствором LiCl; к проволочкам подводят переменный ток небольшого напряжения, благодаря которому по проводящему слою солевого раствора протекает ток, нагревающий ткань и высушивающий его. Нагрев продолжают до тех пор, пока относительная влажность воздуха, окружающего щуп не снизится до 10%. После

поверхности влагочувствительного элемента такого агрессивного агента, как раствор хлористого натрия. В схеме гигрометра температуру монокристалла измеряли термометром с чувствительным элементом из медной проволоки, расположенным на корпусе измерительной камеры.

Методическую погрешность гигрометра относительной влажности, работающего на гигротермическом равновесии, вызывает загрязнение кристалла. Расположение прибора обуславливает оптимальную усредненную оценку влажности в окружающей среде с учетом турбулентности перемещения воздуха. Динамическая погрешность связана с инерционностью регулятора температуры.

Источниками инструментальной погрешности могут быть: неоптимальный выбор материала камеры, ненадежность теплового контакта монокристалла с измерительной камерой, недостаточная чувствительность термометра и неточность измерительного прибора. Общая погрешность прибора не превышает на практике нескольких процентов.

### 3.5 Сорбционные методы

В сорбционных методах измерения влажности используется зависимость свойств твердых тел и жидкостей от количества сорбционной воды, которая находится в равновесии с водяным паром окружающей среды. Сорбционные датчики обычно просты, компактны, не оказывают влияния на состав и температуру окружающей среды. Недостатки их—индивидуальная градуировка, нестабильность характеристик, погрешность от гистерезиса, зависимость выходной величины от окружающей температуры.

*Деформационный метод* использует зависимость размеров или формы чувствительного элемента от влажности окружающей среды. Этот метод широко используют в метеорологии. В качестве чувствительного элемента применяют «животную» пленку, обезжиренный волос, нейлон, капроновую нить.

*Весовой метод* основан на взвешивании сорбированной влаги и требует измерения небольших изменений массы. Обычно используют частотные способы измерения. На баланс часового механизма, на струну или на кристалл кварцевого резонатора наносят слой сорбента. Частота механических колебаний зависит от массы поглощенной влаги, которая определяется влажностью окружающей среды. Наибольшее распространение получил пьезокварцевый способ измерения влажности. Высокая чувствительность кварцевого резонатора к изменениям массы позволяет получить порог чувствительности 0,1 ррт. Влияние давления на показания приборов незначительно. Источниками погрешностей являются изменение температуры, гистерезис, присутствие газов, адсорбирующихся на поверхности датчика.

В *кондуктометрическом* методе используют явление изменения поверхностного или объемного сопротивления гигроскопического материала от влажности окружающей среды. Известно большое число датчиков, использующих разнообразные влагочувствительные материалы. Наибольшее распространение получили электролитические резистивные датчики. Влагочувствительный слой содержит гигроскопическую соль, чаще всего хлористый литий. Сорбированная влага и соль образуют раствор, концентрация которого зависит от влажности окружающей среды. Электропроводность раствора связана с концентрацией электролита и служит мерой влажности окружающей среды. Электрическое сопротивление датчика изменяется в пределах трех-четырёх порядков. Сопротивление обычно измеряют на переменном токе низкой частоты, что способствует уменьшению влияния процессов поляризации. Датчики отличаются малыми размерами, практически не влияют на состояние контролируемого газа, позволяя проводить измерения в малых объемах.

*Ёмкостный метод* использует зависимость диэлектрической проницаемости или диэлектрических потерь гигроскопического материала от влажности окружающей среды. Известны ёмкостные датчики на основе алюминия. На поверхности алюминия анодированием создается пористая оксидная пленка. На нее напыляется тонкий влагопроницаемый

слой золота или алюминия. Алюминиевая подложка и напыленный слой служат обкладками конденсатора, емкость которого зависит от влажности окружающей среды.

*Оптический* метод основан на том, что оптические свойства некоторых материалов меняются от влажности окружающей среды. В США запатентован гигрометр, использующий зависимость коэффициента преломления гигроскопического материала от влажности. Датчик представляет собой световод из негигроскопического материала, покрытый влагочувствительной пленкой. Геометрия световода выбрана так, что угол падения светового луча на границу двух сред близок к критическому. Интенсивность отраженного луча зависит от соотношения коэффициентов преломления материалов световода и влагочувствительной пленки. Датчик обладает гистерезисом в пределах 2%. Температурный коэффициент 0,2% относительной влажности на 1°C. Другой прибор использует исчезновение двойного лучепреломления влагочувствительного материала при достижении определенного уровня влажности. Такой прибор может служить лишь индикатором.

*Цветовой* датчик использует зависимость цвета бумаги, пропитанной раствором хлористого кобальта, от влажности окружающей среды. Этот метод обычно применяют для контроля влажности внутри герметичных контейнеров. С помощью цветовой шкалы можно определять влажность с погрешностью  $\pm 5\%$

### 3.6 Метрология и оценка основных характеристик гигрометров

Оценивая методы и приборы в целом, можно сказать, что группа прямых методов измерения влажности обладает наибольшей точностью, но сложна по технологии измерения и трудоемка. Косвенные методы менее точны, а процесс измерения также сложен. На точность измерения влияют изменения трудно учитываемых внешних условий. Однако наличие отдельных частных преимуществ оправдывает применение косвенных методов. Для обеспечения точности требуется тщательная предварительная калибровка. Термодинамические методы сочетают достаточно высокую точность измерения и конструктивную простоту, но в то же время не имеют достаточного ресурса. Сорбционные методы просты, обладают быстродействием. Погрешность измерения, обусловленная нестабильностью характеристик, требует индивидуальной калибровки и контроля характеристик в процессе эксплуатации.

В настоящее время значение гигрометров особенно возросло благодаря их широкому применению в комплексных информационно-измерительных системах. Возможность подобного использования возникает тогда, когда выходной сигнал, являющийся мерой влаги, соответствует информационному сигналу других параметров. А любой электрический сигнал от перечисленных в приложении приборов с помощью относительно несложной операции может быть преобразован в сигнал по напряжению, находящемуся в пределах от 0 до 5В при линейной эквивалентности напряжения от величины относительной влажности и температуры. Возможность одновременно измерять температуру и влажность существенно облегчает, удешевляет и повышает качество комплексной оценки окружающей среды, способствует детальному изучению воздействия последней на человека и открывает перспективу оптимизации окружающей нас природы.

## 4 ПРИБОРЫ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Приборы газового анализа - *газоанализаторы* составляют важнейшую часть комплекса приборов контроля воздушной среды. Основное назначение газоанализаторов состоит в определении концентраций наиболее важных для организма человека газов, формирующих воздушную среду. Газоаналитические приборы важны также в определении газовой загрязненности среды обитания, в обнаружении в ней токсичных газовых примесей, т.е. газоанализаторы используют при решении задач контроля и охраны окружающей среды.



Кроме того, газоанализаторы находят широкое применение в технологических процессах и научных исследованиях.

В большинстве случаев газоанализаторы должны измерять концентрацию какого-то одного компонента сложной газовой смеси. Это возможно тогда, когда подлежащий определению газ отличается от остальных газов смеси, по крайней мере, одним каким-нибудь физико-химическим параметром. Многообразие физико-химических свойств газов объясняют существование большого разнообразия газоаналитических приборов и невозможность их универсального применения.

Газоанализаторы подразделяются на автоматические и управляемые вручную. Оба типа могут быть переносными, стационарными и бортовыми.

Принято выделять следующие характеристики газоанализаторов:

- Тип газоанализатора в соответствии с физическим параметром, на котором базируется принцип работы.
- Вид анализируемого газа. По этому признаку различают газоанализаторы на  $O_2$ ,  $CO_2$ , микропримеси и т.п.
- Состав анализируемой смеси. Здесь различают двухкомпонентные (бинарные), многокомпонентные и псевдобинарные смеси. Последние смеси отличаются от многокомпонентных тем, что в процессе измерения меняются концентрации лишь двух компонентов, например,  $O_2$ , и  $CO_2$  во вдыхаемом и выдыхаемом воздухе.
- Диапазон измеряемой величины.
- Основная и дополнительная погрешности.
- Инерционность газоанализатора.
- Вид измерительной схемы.
- Габариты, масса, энергопотребление и т.п.

В газовом анализе используют *объемные* и *массовые* единицы измерения концентрации (содержания) определяемого компонента в смеси. Объемные - это проценты (%), промилле (‰) и число объемных частей на миллион (vppm). Массовые определяют массу компонента в единице объема анализируемой смеси —  $(\text{мг}/\text{м}^3)$ , либо число массовых частей определяемого компонента на миллион или миллиард массовых частей анализируемой смеси (ppm, ppb).

Основную и дополнительную погрешности обычно определяют в % диапазона измерения. Важная характеристика — инерционность, определяемая временем с момента измерения до момента установления его показаний.

По видам физических параметров газов можно выделить следующие типы газоанализаторов:

- Тепловые (ГА теплопроводности и термохимические);
- Механические (плотномерные, акустические и др.);
- Сорбционные;
- Магнитные (магнитомеханические, термомагнитные и магнитные ГА теплопроводности);
- Электрические (ионизационные, электрохимические);
- Оптические (интерференционные, спектрометрические с измерением спектра поглощения, ГА инфракрасного поглощения, ГА ультрафиолетового поглощения, фотокориметрические).

#### 4.1 Газоанализаторы на основе измерения теплопроводности

На этом принципе реализуются автоматические ГА весьма широкого применения: от анализа газов котельных установок до анализаторов состава атмосферы космических объектов. Измерение теплопроводности является старейшим методом газоанализа. Он был описан в 1840 г. Шлейермахером, с 1928 г. применялся в промышленности, в 1913 г. фирма Siemens разработала измеритель концентрации водорода для дирижаблей. Измеряемы-

ми величинами в ГА теплопроводности (ГАТ) служит теплопроводность смеси, а в термохимическом ГА — полезный тепловой эффект реакции каталитического окисления.

Принцип действия ГАТ основан на зависимости сопротивления проводника, нагреваемого постоянным током от теплопроводности анализируемой смеси. Теплопроводность газовой среды, окружающей проводник, в свою очередь, определяется концентрацией определяемого компонента. В общем случае распространение тепла в газе осуществляется за счет конвекции, ИК-излучения нагретого тела, теплопроводности. Первые две составляющие являются вредными с точки зрения газоанализа, для того, чтобы их влияние на результат анализа было минимальным, необходимо правильно выбирать температуру проводника. Теплопроводность газа  $\lambda$  может быть определена из выражения:

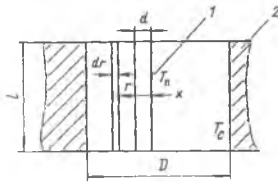
$$\lambda = \left| \frac{Q_x dx}{S_x dT} \right|, \text{ где } Q_x - \text{ количество тепла, проходящее через поверхность } S \text{ под действием}$$

градиента температуры  $\frac{dT}{dx}$ . При небольших изменениях давления теплопроводность не

изменяется, пока длина свободного пробега молекул не становится соизмеримой с размерами емкости, в которой находится газ. Изменение теплопроводности с температурой может быть описано выражением:  $\lambda = \lambda_0(1 + \beta T)$ , где  $\lambda_0$  - теплопроводность при 0°C. Прямые измерения теплопроводности газов природной атмосферы показали, что метод теплопроводности может быть использован для измерения содержания  $H_2$ , He,  $CO_2$  в воздухе или смесях, содержащих азот или кислород. Можно анализировать и смеси, компоненты которых незначительно отличаются по теплопроводности. Для теплопроводности смеси справедливо выражение:

$$\lambda_{см} = \sum_{i=1}^n C_i \lambda_i,$$

где  $C_i$  - концентрации компонентов в долях единицы. Конструкция ГАТ может быть, например, следующей:



1- проводник с током; 2-корпус (стенка);  $T_n$  – температура проводника;  $T_c$  – температура стенки;  $d$  – диаметр проводника,  $D$  – диаметр отверстия;  $l$  – длина.

Рис.9 Схема измерительного преобразователя ГАТ

Если принять, что все тепло, выделяемое проводником, передается стенкам посредством теплопроводности, то можно записать:

$$dQ = -2\pi r \lambda_0 (1 + \beta T) dr dT / dx.$$

Для простоты положим:  $\lambda_0(1 + \beta T) = \lambda_{cp}$ ;  $T_{cp} = (T_n - T_c) / 2$ , тогда это уравнение имеет

$$\text{решение: } Q = -\frac{2l\pi}{\ln(D/d)} \lambda_{cp} (T_n - T_c).$$

Учитывая  $Q = I^2 R$  и  $R = R_0(1 + \alpha_R T)$ , получим:

$$I^2 R_0(1 + \alpha_R T) = \frac{2l\pi}{\ln(D/d)} \lambda_{cp} (T_n - T_c)$$

Если ячейка заполнена различными газами с теплопроводностями  $\lambda_{cp1}$  и  $\lambda_{cp2}$ , и температура стенки равна нулю, то имеем:

$$T_{cp} = \frac{I^2 R}{2\pi} \cdot \frac{\ln(D/d)}{\lambda_{cp}}$$

разность сопротивлений равна, при малом  $\alpha_R$ :

$$\Delta R = \alpha_n R_0^2 \frac{I^2}{2\pi} \cdot \frac{\ln(D/d)}{\lambda_{cp}} \cdot \frac{\lambda_{cp1} - \lambda_{cp2}}{\lambda_{cp1} \cdot \lambda_{cp2}}$$

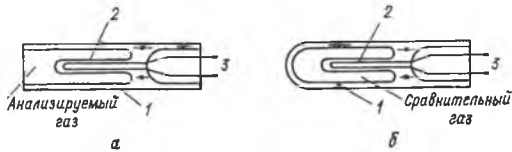
Далее, можно получить зависимость от концентрации определяемого компонента в смеси, при условии, что известны теплопроводности определяемого компонента и других компонентов смеси.

Для уменьшения радиационной и конвективной составляющих применяются следующие приемы:

- Выбирают  $l \gg D \gg d$ , для уменьшения радиационной составляющей и влияния концевое охлаждения проводника;
- Ячейку располагают вертикально и ослабляют непосредственный обдув проводника газовой смесью для уменьшения конвективной составляющей;
- Выбирают оптимальную температуру проводника.

Обычно выбирают температуру проводника равной 80-120°C, при этом доля радиационной составляющей не превышает 1%.

Материал измерительного преобразователя должен быть химически стойким и обладать большим  $\alpha_R$ , применяется покрытие кварцевым стеклом. Обычно используют Pt, Ta, Ni, W. Используют открытые и закрытые конструкции измерительных преобразователей ГАТ. Открытые предусматривают обдув анализируемым газом, закрытые заполняются сравнительным газом. В приведенной ниже измерительной схеме применяются четыре элемента: два закрытых и два открытых, соединенных по схеме Уитстона.



1—стеклянный корпус; 2 - нагревательный элемент в виде остеклованной платиновой проволоки диаметром 0,02 мм; 3—токоподводы диаметром 0,15 мм

Рисунок 10. Измерительные преобразователи ГАТ открытого (а) и закрытого (б) типов:

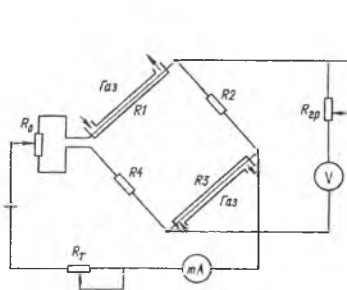


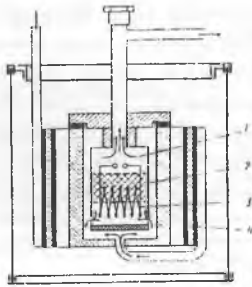
Рисунок 11. Электрическая схема простейшего ГА теплопроводности

R1 и R3— измерительные преобразователи открытого типа, омываемые измеряемой газовой смесью; R2 и R4 — сравнительные ячейки закрытого типа, заполненные газом, состав которого соответствует нижнему пределу измерения ГА;  $R_n$ —нулевой реостат, предназначенный для установки равновесия моста при отсутствии определяемого компонента в измеряемой смеси; R и mA (миллиамперметр) предназначены для регулирования величины тока питания моста; показания ГА считываются с вольтметра V, регулировка и калибровка шкалы прибора осуществляются с помощью градуировочного резистора R

Вся схема может быть помещена в термостат для обеспечения равенства температур измерительных камер. Возможно применение полупроводниковых терморезисторов вместо металлических проводников (повышение чувствительности). Для уменьшения погрешности при анализе влажного газа применяют предварительное осушение или работу при температурах ниже точки росы.

Разработан детектор теплопроводности, в котором в качестве чувствительных элементов используются два пироэлектрика противоположной поляризации, изготовленные из титаната висмута или цирконат-титаната свинца. Для создания градиента температуры предусматриваются проволочные подогреватели. Детектор с пироэлектриком имеет значительно более высокую чувствительность по сравнению с детектором с терморезисторами.

## 4.2 Газоанализаторы на основе термохимического эффекта



1 - измерительный патрон;  
2 - катализатор; 3 - термо-  
батарея; 4 - нагревательная  
оболочка

Рис. 12. Камера сжигания термохимического газоанализатора;

Различают приборы с камерой сжигания и проволочными каталитическими чувствительными элементами. Рассмотрим сначала приборы первого типа. Приборы этого типа имеют камеру сжигания, заполненную твердым катализатором (обычно активизированный  $MnO$ , гопкалит,  $AgMnO_4$ ). В основном, термохимические ГА используются для измерения концентрации  $CO$ . Анализируемый газ пропускают через камеру сжигания, где он каталитически окисляется кислородом. Для обеспечения полноты сгорания подают избыток воздуха. Тепло, выделившееся при сгорании, измеряют термомпарами или терморезисторами. Имеются приборы для определения концентрации  $CO$  на рабочих местах. Максимально допустимая концентрация  $CO$  0.005%, смертельная 0.1%.

Приборы с проволочными каталитическими элементами используют платиновые или платино-иридиевые элементы или платиновую проволоку, покрытую катализаторами других типов. Конструкция аналогична ГАТ, температура каталитического дожигания обычно несколько сотен градусов. Элементы, покрытые катализаторами, применяются для предупреждения о возможности взрыва, сами датчики при этом можно изготавливать взрывобезопасными.

В этом случае рекомендуется обеспечивать избыток кислорода для повышения надежности анализа.

## 4.3 Газоанализаторы на основе анализа магнитных свойств газа

Основаны на измерении параметров, связанных с магнитными свойствами газов. Естественно, анализ возможен при отличии магнитных свойств определяемого компонента от магнитных свойств других компонентов смеси. Магнитные свойства газов характеризуются объемной  $\chi_v$  и удельной магнитной восприимчивостью, связанных соотношением:  $\chi_v = \chi \sigma$ , где  $\sigma$  - плотность газа. Объемная магнитная восприимчивость связана с магнитной проницаемостью соотношением:  $\chi_v = (\mu - 1) / 4\pi$ . По своим свойствам газы разделяются на диамагнитные ( $\chi_v < 0$ ) и парамагнитные ( $\chi_v > 0$ ). Большинство газов является диамагнетиками, а кислород имеет ярко выраженные парамагнитные свойства. Данное обстоятельство позволяет вести измерение концентрации кислорода в смесях даже при малых концентрациях (до 0.1 %).

Магнитные ГА, предназначенные для измерения концентрации кислорода, делятся на магнитомеханические (ММГА) — роторные и эффузионные и на термомангнитные.

### 4.3.1 Магнитомеханические газоанализаторы

Работа ММГА основана на измерении сил, действующих на тело в неоднородном магнитном поле, окруженное газовой смесью с кислородом.

На диамагнитное тело действует сила, выталкивающая его в сторону более слабого магнитного поля, в то же время кислород, являясь парамагнетиком, будет втягиваться в поле и стремиться вытолкнуть диамагнитное тело.

Суммарную силу можно определить по формуле: 
$$F = (N_{VO_2} - N_{VT}) \int_0^{V_T} H \frac{\partial H}{\partial x} dV.$$

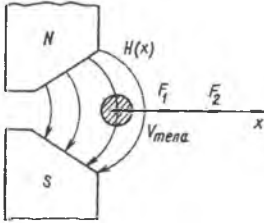


Рис. 13 Схема работы магнитомеханического ГА

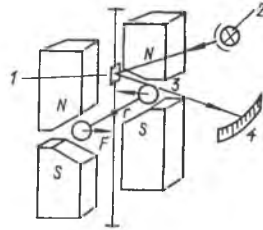


Рис. 14 Схема датчика роторного ММГА с оптической регистрацией

Величина  $N_{V_{CM}}$  примерно равна  $N_{VO_2} \cdot CO_2$ , а значением силы выталкивания, обусловленной диамагнитными свойствами тела можно пренебречь в силу малости  $V_T$ . Если воспользоваться следующей схемой, то получим роторный ММГА. Достоинство роторных ММГА - почти прямая зависимость показаний от концентрации  $O_2$ . Однако требуется стабилизация температуры и давления и применение сильных постоянных магнитов, кроме того, оптическая схема требует юстировки.

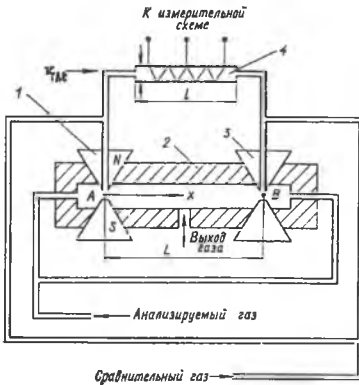


Рис. 15 Схема эффузионного ММГА

Принцип работы эффузионного газоанализатора состоит в возникновении перепада давлений между точками А и В из-за того, что кислород втягивается в поле максимальной напряженности. Через наконечники 1 и 3 и сравнительный газ (азот) подается в камеру 2, в которую непосредственно поступает анализируемый газ. Истечению сравнительного газа через наконечник 1 препятствует втягивание парамагнитного кислорода анализируемой смеси в поле максимальной напряженности. Даже при равенстве начальных давлений сравнительного газа (азота) и анализируемого газа возникает расход сравнительного газа через термоанемометр 4. Работа прибора требует жесткой стабилизации расходов, давления и температуры.

### 4.3.2 Терромагнитные газоанализаторы

Терромагнитные газоанализаторы (ТМГА) основаны на использовании механических перемещений газа в магнитном поле, но отличаются нагревом части анализируемого газа в зоне неоднородного магнитного поля. По формуле Ланжевена удельная магнитная восприимчивость парамагнитного кислорода уменьшается с ростом температуры:

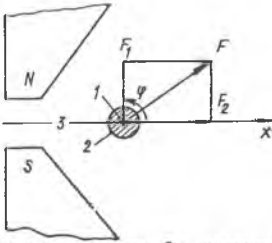
$$\chi_{\text{VO}_2} = \chi_{\text{нVO}_2} \cdot \frac{PT_0^2}{P_0 T^2};$$

тогда как для диамагнетиков -

$$\chi_{\text{о,ДМ}} = \frac{\chi_{\text{Vо,ДМ}} PT_0}{R P_0 T}.$$

Величина силы, действующей на проводник, зависит от концентрации кислорода в анализируемой смеси (рис. 16).

ТМГА представляет собой магнитную систему, между полюсами которой расположено нагреваемое термосопротивление. Кислород, соприкасаясь с нагревателем, теряет свои парамагнитные свойства и вытесняется более холодным газом. Около термосопротивления возникает охлаждающий его конвекционный поток (магнитный ветер или терромагнитная конвекция). Выбором конструктивных параметров ТМГА можно свести к минимуму обычную конвекцию, радиацию, теплопроводность и концевое охлаждение. Чувствительные элементы ТМГА выполняют аналогично ГАТ из тех же материалов.



1 - проводник с током; 2 - нагретый единичный объем газа; 3 - холодный газ.

Рис. 16 Схема терромагнитного ГА.

Применяются т.н. кольцевые камеры (рис. 17).

Если в смеси нет кислорода, то газ не идет по внутренней трубке, при наличии  $O_2$  он втягивается в нее и охлаждает спираль. Применяются для анализа больших концентраций и имеют большую инерционность (10-15 мин).

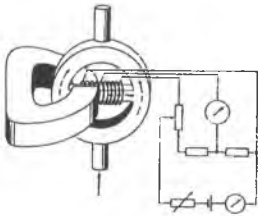
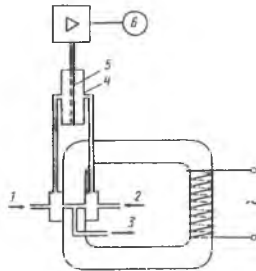


Рисунок 17 Схема ТМГА с кольцевой камерой



1 - анализируемый газ; 2 - вспомогательный газ; 3 - отсос газа; 4 - измерительная камера; 5 - мембранный конденсатор; 6 - шкала прибора.

Рисунок 18 Схема газоанализатора Oxytest

Фирма Hartmann und Braun выпускает быстродействующий газоанализатор (рис. 18). Электромагнит возбуждается переменным током, переменное давление преобразуется в электрический сигнал конденсаторным микрофоном. Анализируемый газ вместе со сравнительным подается в зазор магнита, и оба газа отсасываются через специальный патрубок. Разность давлений подается в измерительную камеру и регистрируется микрофоном. Если в обоих газах одинаковое содержание кислорода, то импульсы давления взаимно компенсируются. Запаздывание результата не превышало 0.1 с.

#### 4.4 Газоанализаторы на основе анализа механических характеристик газа

Принцип действия весовых детекторов плотности [8] основан на сравнении гидростатических давлений двух столбов медленно протекающих веществ, имеющих различную плотность и находящихся при одинаковой температуре и давлении. Такой детектор был впервые разработан для газовой хроматографии, однако, несмотря на свою высокую чувствительность, не получил широкого распространения ввиду сложности конструкции.

В весовом детекторе (рис. 19), состоящем из каналов 1-3, в канал 1 подается вспомогательный газ, а в канал 2 - исследуемый. При изменении веса столба в канале 2 изменяется соотношение между потоками вспомогательного газа, омывающего терморезисторы 4 и 5, что вызывает изменение их сопротивлений, измеряемое неравновесным мостом. Следует заметить, что этот способ может быть также применен в жидкостной хроматографии. Чувствительность достигает 1-15 мВ/°С, постоянная времени 0.5-1 с.

Применяются также детекторы, основанные на измерении сопротивления потоку вещества. Перепад давления на гидравлическом сопротивлении, через которое протекает исследуемое вещество с постоянной скоростью  $V$ , зависит от плотности и вязкости этого вещества и описывается уравнением:

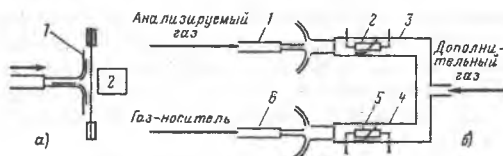
$$\Delta P = a \nu + b \rho \nu^2,$$

где  $a$ ,  $b$  - коэффициенты, характеризующие геометрию гидравлических сопротивлений. Используются различные варианты конструкций, в т.ч. с применением термоанемометра. Чувствительность может быть 0.4-0.5 мВ/%.

Отдельно следует выделить детекторы, измеряющие кинетическую энергию потока вещества [8]. Если струю газа, вытекающую из сопла при давлении, близком к атмосферному, направить перпендикулярно неподвижной поверхности, то силу удара струи можно выразить формулой:

$$F = \rho \cdot S v^2$$

Распространены детекторы с гибкой мембраной (рис.20а) и со сталкивающимися струями (рис.20б). Чувствительность струйных детекторов достигает 8-10 мВ/%.



а) детектор с гибкой мембраной;

б) детектор со сталкивающимися струями

Рисунок 20. Схемы детекторов, измеряющих кинетическую энергию потока

Принцип работы акустических детекторов основан на измерении поглощения или скорости распространения акустических колебаний в анализируемой среде. На рис.21а представлен акустический детектор с двумя камерами 1 и 7, в которых размещены пьезо-керамические элементы 2 и 4. Камеры выполняют роль линий задержки в цепях обратной связи генераторов 3 и 8, частота возбуждения которых зависит, таким образом, от скорости распространения ультразвука в камерах. Сигнал биений выделяется в смесителе 5 и преобразуется в постоянное напряжение детектором 6. Устройства подобного типа могут иметь чувствительность до  $10^{-6}\%$  и постоянную времени порядка 50мс. Применимы акустические детекторы и для анализа жидкостей.

Интересная разновидность акустического жидкостного детектора изображена на рис. 21б. Здесь акустические колебания создаются за счет кавитационных явлений при нагревании жидкости. Кавитационный шум преобразуется пьезоэлементом, и, после усиления, фиксируется самописцем. Чувствительность на жидкости-носителе воде по изопропиловому спирту достигает 10<sup>-2</sup>%.

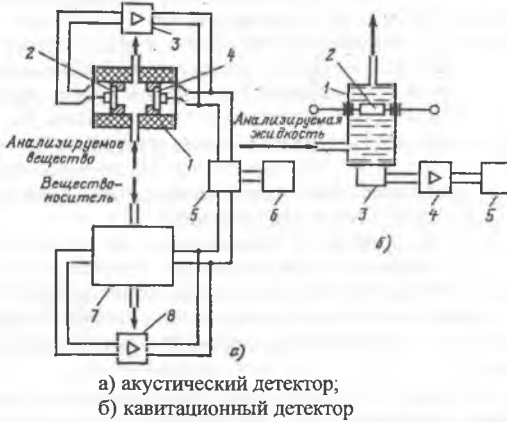


Рисунок. 21 Схемы акустических детекторов

Детекторы осмотического давления (рис.22) используют эффект однонаправленной диффузии, называемой осмосом. В процессе осмоса через диффузионный барьер диффундируют молекулы одного вещества (растворителя), а для молекул растворенного вещества барьер непроницаем. В результате увеличивается давление в емкости, куда диффундирует растворитель. Детекторы осмотического давления делятся на статические и динамические. В статических детекторах измерение осмотического давления осуществляется по высоте гидростатического столба, уравновешивающего осмотическое давление. Детекторы обладают большой постоянной времени (несколько часов), и в этой связи применение их ограничено.

Динамические осмометры обладают меньшей инерционностью и находят большее применение. На принципиальной схеме (рис.22) верхняя камера 2 заполняется растворителем с анализируемым веществом, а нижняя 8- чистым растворителем. После заполнения камер их герметизируют с помощью вентилялей 3 и 4. Осмос вызывает перемещение мембраны 7, фиксируемое индуктивным датчиком, и преобразуемое в электрический сигнал.

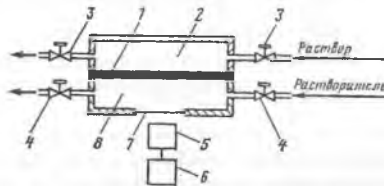


Рис.22 Схема детектора осмотического давления

При постоянных условиях анализа сигнал детектора связан с измеряемой массовой концентрацией зависимостью вида:

$$\Delta U = k_{\sigma} g / \mu,$$



где  $K_x$  - коэффициент преобразования детектора осмотического давления,  $\mu$  - молекулярная масса. Детекторы осмотического давления обычно используют для измерения молекулярной массы высокомолекулярных веществ ( $\mu = 10^4 - 10^5$ ).

#### 4.5 Газоанализаторы на основе эффекта сорбции

Принцип действия этих детекторов основан на использовании различных физических явлений, сопровождающих процесс сорбции.

Детекторы, использующие тепловой эффект сорбции, (рис.23) состоят из двух ячеек 1 и 5 с адсорбентом, в каждой из которых размещаются термоэлектрические термометры 2 и 4. Электрические клапаны 6 производят модуляцию потока анализируемого газа и частично газа-носителя (раз в 5с.), при этом самописец фиксирует температурные колебания в ячейках.

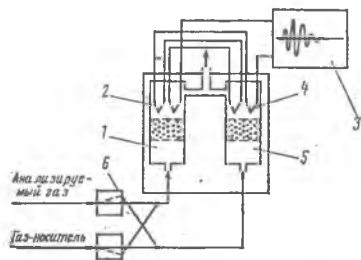


Рисунок. 23 Схема детектора сорбции

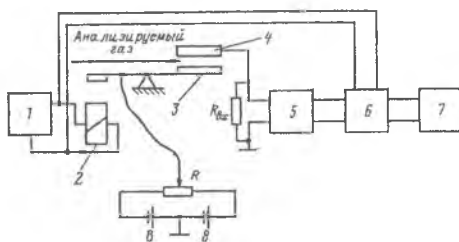


Рисунок. 24 Схема детектора, измеряющего потенциал поверхности сорбирующего вещества

Детекторы, измеряющие потенциал поверхности сорбента (рис. 24) используют эффект возникновения разности потенциалов между металлическими поверхностями с разными работами выхода электронов.

Пластины 3 и 4, образуют конденсатор, причем пластина 4 неподвижна, а пластина 3 совершает колебания под действием электромагнита 2. Частоту колебаний обычно выбирают равной частоте собственных колебаний пластины 3. Начальное значение разности потенциалов компенсируется с помощью батареи и потенциометра. При изменении расстояния между пластинами 3 и 4 емкость конденсатора изменяется и через резистор протекает переменный ток. После усиления сигнал детектируется детектором 6 и регистрируется регистратором 7. Порог чувствительности к этиловому спирту -  $10^{-3}\%$ , к парам ртути -  $10^{-6}\%$ .

Детекторы массы сорбированного вещества используют эффект изменения частоты резонанса кварцевой пластины, покрытой слоем сорбента, от массы сорбированного вещества. Пластина с напыленными электродами включается в колебательный контур автогенератора. На базе пьезоэлектрического детектора массы сорбированного вещества разработаны детекторы  $H_2$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $Hg$ ,  $H_2S$  и др. Чувствительность может достигать  $10^{-4} - 10^{-6}\%$ .

Сорбционные кондуктометрические детекторы (рис. 25) используют зависимость проводимости твердых адсорбентов (кристаллов) от количества поглощаемого вещества. Все многообразие разработанных сорбционных детекторов можно разделить на тонкопленочные детекторы, детекторы с гранулой, диодные и триодные детекторы.

В качестве материала в полупроводниковых пленочных детекторах используют окислы металлов:  $SnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $CoO$ ,  $TiO_2$  и др. На рис.25а показана конструкция такого детектора. На боросиликатную подложку наносится пленка 2 с платинированными кон-

тактами 3. Сигнал детектора определяется током, создаваемым стабилизированным источником 5. Такой детектор предназначен для работы при высоких температурах (400-600°C).

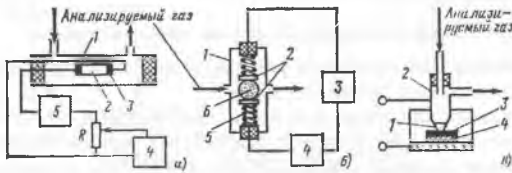


Рисунок 25. Схемы сорбционных кондуктометрических детекторов

В детекторах с гранулой (см. рис. 25б) измеряется проводимость гранулы адсорбента 6, размещенной в камере 1 между контактов 2 с пружинами 5. Величина напряжения, прикладываемого к грануле - 200 - 600 В. При использовании в качестве газ-носителя водорода, чувствительность составляет  $2 \cdot 10^4$  мВ/%, постоянная времени 1 с.

Работа диодных детекторов (см. рис.25в) основана на зависимости электрических характеристик р-п перехода от природы адсорбируемых газов и паров. Анализируемый газ поступает через пористую мембрану 1 к поверхности перехода, образованного германиевой пластиной 3 и электродом 2. При наличии в газе-носителе акцепторных или донорных примесей изменяется концентрация неосновных носителей тока, что приводит к изменению сопротивления р-п перехода. Порог чувствительности  $10^{-4}\%$ , недостаток - высокая инерционность (до 2 мин.). Трехдиодный детектор обладает высокой чувствительностью к парам воды и полярным углеводородам. Можно также определять кислород.

ЖК сорбционные детекторы (рис.26) используют изменение свойств жидких кристаллов в результате сорбции различных газов и паров.

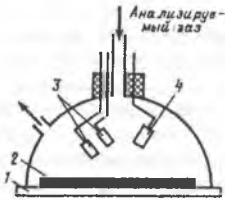


Рисунок 26. Схема жидкокристаллического сорбционного детектора

В детекторе на рис. 26 используется зависимость изменения окраски жидкого кристалла от концентрации анализируемого компонента в газовом потоке. Температура поддерживается подогреваемой подложкой 1 (35-37°C), в качестве источников излучения используются светодиоды 3 с длиной волны 630 и 820 нм, интенсивность отраженного излучения определяется фототранзистором 4. Детектор обеспечивает измерение концентрации галогана в диапазоне 0.5 - 5%.

Для анализа органических примесей предложено устройство, представляющее собой стеклянный стержень 1, покрытый нематическим жидким кристаллом 2, размещенный в проточной камере 3. При сорбции поверхностью ЖК поверхностью органических паров изменяется оптическая плотность покрытия и интенсивность излучения, попадающего на фотоприемник 4.

## 4.6 Газоанализаторы, использующие ионизацию газа

### 4.6.1 Газоанализаторы с использованием ионизирующих излучений

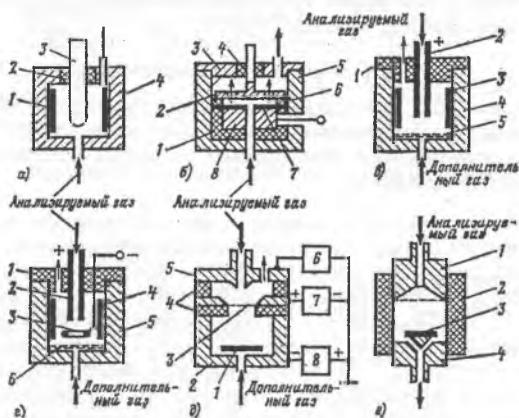
Принцип работы ионизационных детекторов состоит в ионизации газовой смеси  $\alpha$ - или  $\beta$ -излучением. Образующиеся ионы газа собираются коллектором, к которому приложено напряжение. В цепи коллектора возникает ток, который обычно усиливается высокоомным усилителем, а затем измеряется.

Для создания газовых детекторов используются следующие эффекты: ионизация

газа электронами (метод сечения ионизации), ионизация газа возбужденными (метастабильными) атомами, захват медленных электронов молекулами газов, изменение подвижности свободных электронов.

Метод измерения сечения ионизации основан на том, что ток ионизации, возникающий в облучаемом газе, прямо пропорционален сечению ионизации, которое выражает собой вероятность ионизации в результате, столкновения ионизирующего агента с нейтральным атомом или молекулой.

Одна из первых конструкций детектора сечения ионизации (объем камеры до 5 мл) показана на рис. 27а. Дальнейшее совершенствование детектора позволило значительно уменьшить объем ионизационной камеры и повысить чувствительность. При работе с детекторами сечения ионизации в качестве газа-носителя обычно используют Н, Не, Аг, а в качестве источников излучения —  $^3\text{H}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{147}\text{Pr}$ . Напряжение, которое прикладывается между электродами камеры, составляет 100—300В в зависимости от конструкции камеры детектора.



а—детектор сечения ионизации (1—источник излучения; 2—изолятор; 3—анод; 4—корпус); б—генераторный детектор сечения ионизации (1—изолятор; 2— коллекторный электрод; 3—крышка; 4— изолятор; 5— корпус; 6—изолятор; 7 — источник излучения; 8 — контактный электрод); в — аргоновый микродетектор (1—крышка; 2— анод; 3— источник излучения; 4— корпус; 5—сетка); г— аргоновый триодный детектор (1—крышка; 2— анод; 3—электрод; 4— источник излучения; 5— корпус; 6—сетка); д—гелиевый двухкамерный детектор (1—источник излучения; 2— корпус; 3—сетка; 4—изолятор; 5 — крышка; 6—электронметрический усилитель; 7 — низковольтный источник постоянного напряжения; 8—высоковольтный источник постоянного напряжения); е—электронно-захватный детектор (1—анод; 2—изолятор; 3—источник излучения; 4— катод)

Рис. 27. Радионуклидные ионизационные детекторы:

Выходной сигнал  $\Delta U(\tau)$  детектора сечения ионизации описывается выражением:

$\Delta U(\tau) = k_v (\nu - \nu_{ГН}) \alpha(\tau)$ , где  $k_v$ —коэффициент преобразования детектора;  $\nu$  и  $\nu_{ГН}$ —эффективное сечение ионизации анализируемого газа и газа-носителя. Генератор с плоскочастотными пластинами (рис. 27 б) может эксплуатироваться без специального источника питания (в генераторном режиме).

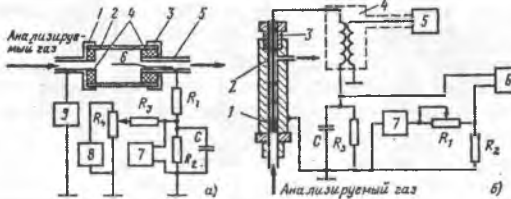
Ионизационные детекторы, работающие по методу ионизации метастабильными атомами редких газов (Аг, Не, Ne) анализируемых газов изображены на рис. 27 а, в, г, д. В

аргоном ионизационном детекторе сначала частично ионизируется аргон  $\beta$ -частицами в электрическом поле. Ускорение электронов в поле приводит к образованию метастабильных атомов аргона с энергией 11.6 эВ. Если в газе-носителе (аргоне) появляется анализируемый компонент с потенциалом ионизации ниже 11.6 эВ, его молекулы ионизируются метастабильными атомами аргона и между электродами детектора резко возрастает ионизационный ток. На рис. 25д показан двухкамерный детектор, отличающийся пространственным (покамерным) разделением процессов возбуждения атомов гелия и ионизации молекул анализируемого газа.

Детекторы захвата электронов (рис. 25е) используют другой эффект. При уменьшении электрического напряжения, прикладываемого к электродам в ионизационной камере, до 10-50В скорость электронов снижается и появляется возможность захвата медленных электронов молекулами некоторых веществ, обладающих сродством к электрону. В результате этого появляются отрицательные ионы. Следствием этого процесса является резкое уменьшение ионного тока. Наибольшее распространение получили конструкции детекторы с плоскостепенными (рис. 25е) и цилиндрическими электродами. В качестве газа носителя применяют азот или водород.

#### 4.6.2 Газоразрядные газоанализаторы

Работа ионизационных газоразрядных детекторов основана на зависимости электрических характеристик разряда от состава газа. Газоразрядные детекторы удобно разделить на три группы: ионизационные газоразрядные, детекторы, работающие на постоянном токе, радиочастотные детекторы.



а) газоразрядный высоковольтный детектор (1,3 – фасонные гайки, 2- корпус, 4- изоляторы, 5- выходная трубка, 6- катод, 9- высоковольтный стабилизированный источник, 7- самописец, 8- источник постоянного напряжения); б) газоразрядный радиочастотный детектор (1,3 – стеклянные изоляторы, 2- проволока, 4- высокочастотный трансформатор, 5- генератор, 6- самописец, 7- источник питания).

Рис. 28. Схемы газоразрядных детекторов.

При использовании гелия в качестве газа-носителя детектор на постоянном токе (рис. 28а) может работать в области положительного, отрицательного, коронного и дугового разрядов. При работе в области коронного разряда корпус 2 служит анодом, вольфрамовая нить 6 – катодом. Чувствительность достигает  $10^3 - 10^4$  мВ/%, причем наибольшая чувствительность к галогенсодержащим соединениям.

В радиочастотном детекторе (рис. 28б) в качестве газа-носителя используется гелий. При возбуждении электрического разряда в газе между центральной проволокой и стенками цилиндра возникает постоянный ток. Изменение этого тока фиксируется самописцем. Чувствительность (по объему) по углеводородам достигает  $1.6 \cdot 10^3$  мВ/%.

В основу работы фотоионизационных детекторов положен процесс фотовозбуждения и фотоионизации атомов и молекул анализируемых веществ электромагнитным излучением определенной длины волны. Как правило, фотоионизационные детекторы содер-

жат два основных узла: источник электромагнитного излучения и ионизационную камеру, в которую поступает анализируемое вещество. В зависимости от источника генерации электромагнитного излучения различают фотоионизационные детекторы с коронным разрядом, с ультрафиолетовой лампой и лазерные.

Принцип действия фотоионизационного детектора (рис. 29а) с коронным разрядом состоит в том, что в потоке дополнительного газа, например аргона, возбуждается коронный газовый разряд постоянного тока. Для создания коронного разряда на электроды 1 и 2 разрядника подают напряжение 2400В. В результате разряда образуются метастабильные атомы аргона, которые при высвечивании создают поток фотонов, на пути которых помещают коллекторный электрод 3. Фотоны либо непосредственно ионизуют молекулы компонентов смеси, либо ионизация происходит за счет передачи энергии фотонов через вновь образующиеся метастабильные атомы аргона.

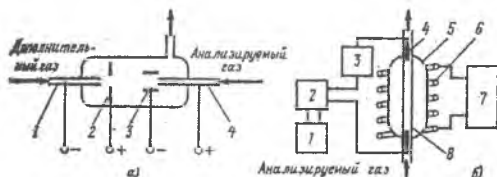


Рисунок 29. Схемы фотоионизационных детекторов

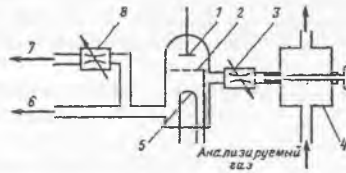
Количество образовавшихся ионов измеряют при помощи поляризующего электрода 4 и коллекторного электрода 3, к которым приложен электрический потенциал 240В. При использовании в качестве дополнительного газа и газа-носителя гелия, фоновый ток детектора равен  $10^{-10}$  А. Уровень шумов детектора  $10^{-12}$  А, линейный динамический диапазон  $10^4$ , порог чувствительности  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  моль.

Фотоионизационный детектор с ионизацией молекул анализируемого вещества электромагнитным излучением ультрафиолетовой лампы представлен на рис. 29б. Детектор состоит из высокочастотного генератора 7, работающего на частоте 60 МГц, и детекторной лампы 5, расположенной в пучности поля индуктора 6 колебательного контура генератора. Лампа имеет проточную трубку 8 с двумя электродами 4, на которые подается электрический потенциал (60—300 В) от источника 3.

При включении высокочастотного генератора в лампе возбуждается разряд в парах металлов (Hg, Cd, Zn), сопровождаемый УФ излучением. Под действием этого излучения анализируемое вещество, протекающее по трубке 8, ионизируется и между электродами 4 возникает ионизационный ток, который усиливается высокоомным усилителем 2 и регистрируется самописцем 1. Фоновый ток детектора  $10^{-11}$  А, порог чувствительности по пропану  $2 \cdot 10^{-6}\%$  на газе-носителе гелия, линейный динамический диапазон  $10^5$ . Температура детектора определяется парами металлов, заполняющих лампу. Так, для ртути она равна  $80^\circ\text{C}$ , для цинка -  $400^\circ\text{C}$ , для кадмия -  $280^\circ\text{C}$ . Детектор чувствителен ко всем веществам.

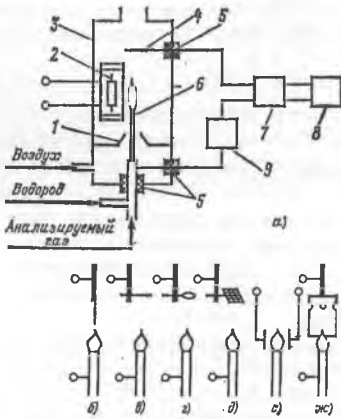
Во всех рассмотренных фотоионизационных детекторах вещества ионизируются электромагнитным излучением, обладающим относительно широким спектром длин волн, что принципиально ограничивает создание селективного фотоионизационного детектора.

Ионизация паров анализируемых веществ в детекторах с термоэлектронной эмиссией (рис. 30) осуществляется электронами, испускаемыми нагретой проволокой. Между анодом и сеткой ионизационной камеры детектора создается напряжение, меньшее потенциала ионизации гелия. Когда в газе-носителе появляется примесь анализируемого компонента с более низким потенциалом ионизации, в нем образуются ионы, вызывающие появление тока между катодом и анодом. Чувствительность детектора (3—6)мВ/%.



1-дисковый анод, 2- сетка, 3- вентиль из тефлона, 4- дозирующий вентиль, 5- катод, 6- патрубок для подключения вакуумметра, 7- патрубок для вакуумного насоса, 8- игольчатый вентиль.

Рис. 30. Детектор с термоэлектронной эмиссией.



а — детектор (1 — диффузор, 2 — ни хромовая спираль для зажигания пламени, 3-камера, 4- коллекторный электрод, 5 — изоляторы, 6—горелка, 7 электрометр, 8—регистратор, 9- источник постоянного напряжения); б—ж конструкции электродов.

Рисунок 31. Схема пламенного ионизационного детектора и конструкции электродов

ется в пределах одного гомологического ряда. В этих случаях сигнал  $\Delta U(\tau)$  детектора описывается выражением:  $\Delta U(\tau) = k_n n \alpha(\tau)$ , где  $k_n$  — коэффициент преобразования детектора;  $n$  — число атомов углерода в молекуле вещества. В случае детектирования углеводородов, содержащих кислород или галогены, сигнал детектора зависит от молекулярной структуры вещества и уже непропорционален количеству углеродных атомов. Поэтому для кислородосодержащих соединений при определении чувствительности детектора обычно не принимают во внимание все связанные с кислородом атомы углерода.

Детектирование углеводородов пламенным ионизационным детектором возможно

Эффект ионизации углеводородов в пламени положен в основу одного из самых высокочувствительных методов газоанализа — пламенно-ионизационного.

Детектор представляет собой камеру, в которой размещена изолированная от корпуса камеры миниатюрная горелка (рис. 31а). Над горелкой расположен коллекторный электрод из материала с большой работой выхода электронов (платина, никром и т.п.). Между горелкой и коллекторным электродом прикладывается электрическое поле напряженностью 150—200 В/см.

Для формирования пламени в горелку подают водород. При сгорании в детекторе чистого водорода почти не образуется ионов (сопротивление водородного пламени  $10^{14}$  Ом). Органические вещества, попадая в водородное пламя, сгорают и вызывают резкое увеличение ионного тока, который является мерой концентрации органических веществ в анализируемом газовом потоке. Ток измеряется электрометром и регистрируется. В качестве газа-носителя используются газы, не создающие ионного тока ( $N_2$ ,  $H_2$ , He). Механизм работы пламенного ионизационного детектора изучен еще недостаточно, полно. Установлено, что сигнал его для простых органических молекул пропорционален количеству углеродных атомов в молекуле. Эта закономерность особенно хорошо выполняется

и при отсутствии внешнего электрического поля. Исследования работы пламенного ионизационного детектора в таком режиме подтвердили возможность детектирования веществ с высокой чувствительностью. Этот режим работы детектора был назван генераторным, а сам детектор - пламенным ионизационным генераторным. Обладая высокой чувствительностью к углеводородам, пламенный ионизационный детектор практически нечувствителен к целому ряду соединений ( $CS_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO$  и др.).

К положительным качествам пламенного ионизационного детектора помимо высокой чувствительности следует также отнести малую постоянную времени ( $10^{-4}$  с), малый эффективный объем, большой, температурный диапазон рабочих температур (от 20 до  $400^\circ C$ ) и большой линейный динамический диапазон ( $10^6$ — $10^7$ ).

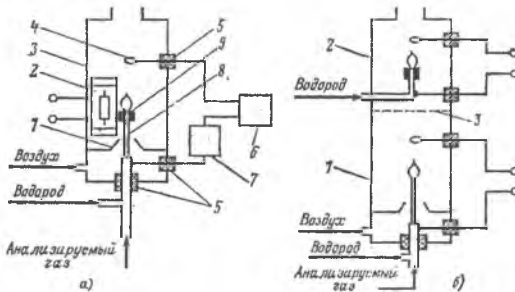
Пламенный ионизационный детектор может быть выполнен в виде, триода. Для этого между коллекторным электродом и горелкой размещают дополнительный электрод. Детектор такой конструкции способен работать на переменном токе.

### 4.6.3 Пламенные термоионные детекторы.

Работа пламенных термоионных детекторов основана на изменении некоторыми веществами эмиссии ионов щелочных металлов из их солей в водородном пламени, которая наблюдается при сжигании веществ, содержащих в своей структуре атомы фосфора, азота и галогенов. Создаваемый при этом ионный ток на 3 - 5 порядков больше ионного тока, возникающего при сгорании углеводородов, не содержащих указанные атомы. Атомы щелочного металла поступают в пламя водорода при испарении соли щелочного металла с солевых наконечников или при переходе соли щелочного металла в аэрозоль.

В настоящее время нет достаточно точного объяснения процессам, протекающим в пламенных термоионных детекторах.

Известны два типа пламенных термоионных детекторов: однопламенный и двухпламенный.



а - однопламенный (1—диффузор, 2- нихромовая спираль, 3-корпус, 4—коллекторный электрод, 5 — изолятор; 6 — электрометрический усилитель, 7- источник постоянного напряжения; 8 — горелка, 9- солевого наконечник) б- двухпламенный (1 — пламенный ионизационный детектор; 2- однопламенный термоионный детектор, 3 — разделительная сетка).

Рис. 32. Пламенные термоионные детекторы.

На рис. 32а представлена конструкция однопламенного термоионного детектора. Существуют различные модификации таких детекторов, различающиеся в основном конструкцией солевого наконечника. В качестве источника атомов используются соли  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $RbCl$  и др.

Схема двухпламенного термоионного детектора (рис. 32б) состоит из двух камер,

расположенных друг над другом. Нижняя камера представляет собой обычный пламенно-ионизационный детектор, а верхняя - однопламенный термоионный детектор. Сгорание анализируемого вещества происходит в нижнем пламени, а в верхнее пламя поступают только продукты сгорания. Применение в сочетании с двухпламенным термоионным детектором двухканального усилителя и двухперьевого самописца позволяет проводить одновременное детектирование углеводородов в нижнем детекторе и фосфор-, азот- и галогенсодержащих соединений в верхнем детекторе со значительно большей избирательностью, чем в однопламенном детекторе.

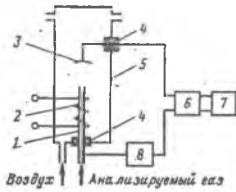


Рисунок 33 Схема окислительно-ионизационного детектора.

1—трубка; 2—платиновая спираль, 3 — коллекторный электрод 4—изолятор, 5—камера, 6—электрометр, 7—регистратор; 8—источник постоянного напряжения

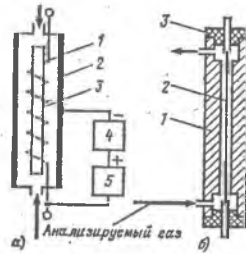


Рисунок 34. Детекторы поверхностной ионизации.

а) - детектор с платиновым анодом (1 - платиновая спираль; 2 - платиновый цилиндр, 3 - фарфоровый цилиндр; 4 - источник постоянного напряжения; 5-микроамперметр), б- детектор с молибденовым анодом (1- корпус-коллектор, 2 - молибденовая проволока, 3- изолятор)

Работа окислительно-ионизационного детектора основана на предварительном беспламенном нагреве анализируемого газового потока без доступа окислителя до такой температуры, при которой происходит термическая диссоциация органических соединений, и на последующем окислении продуктов диссоциации.

Детектор (рис. 33) работает следующим образом. Когда в трубку 1 поступает анализируемый газ, содержащий углеводороды, последние внутри трубки, нагретой до 1000 °С (эта температура примерно соответствует температуре пиролиза, углеводородов), термически диссоциируют без доступа кислорода. Продукты пиролиза, выходя с потоком азота из трубки 1, окисляются в потоке воздуха и образуют ионы, которые создают в цепи коллектора ток, регистрируемый измерительной схемой. Статическая характеристика детектора существенно нелинейна, а эффективность ионизации сравнима с эффективностью плазменного ионизационного детектора. Фоновый ток примерно на два порядка ниже, чем у пламенного ионизационного детектора.

#### 4.6.4 Газоанализаторы на основе поверхностной ионизации.

В нормальных условиях на поверхности и в объеме большинства металлов содержатся сорбированные газы и примеси серы, углерода, фосфора, щелочноземельных металлов и др. При нагревании металлов происходит испарение самого металла и примесей и наблюдается появление ионного поля. Исследования этого физического явления показали, что для металлов Pt, W, Mo и других, обладающих большой работой выхода, испарение примесей сопровождается появлением ионного тока, определяемого в основном ионами щелочноземельных металлов и зависящего от концентрации галогеносодержащих веществ в газовой среде, в которую происходит испарение. Установлено также, что на



окисленных поверхностях W и Mo при относительно низкой температуре (130—470 °C) наблюдается ионизация органических соединений. Эти два явления положены в основу работы детекторов поверхностной ионизации: с платиновым и молибденовым анодом.

Детектор поверхностной ионизации с платиновым анодом (рис. 34а) представляет собой диод, в котором функции анода выполняет раскалинная (до 600—1000°C) платиновая спираль, а катодом служит платиновый цилиндр. Для обеспечения длительной эмиссии ионов щелочноземельного металла платиновая нить намотана на фарфоровый пористый цилиндр, смоченный KOH. Между катодом и анодом прикладывается напряжение порядка 50—500 В. Расстояние между электродами 1—2 мм. Появление в анализируемом газе галогеносодержащих веществ приводит к резкому увеличению эмиссии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , что отражается на ионном токе. Установлено, что увеличение тока пропорционально числу атомов галогена в молекуле анализируемого вещества. Порог чувствительности детектора по массе  $10^{-3}\%$  (по  $\text{CCl}_4$ ).

Детектор поверхностной ионизации с молибденовым анодом (рис. 34б) отличается от описанного выше по конструкции и материалам электродов. Молибденовая проволока диаметром 0,2 мм, нагретая током до температуры 230—330 °C, служит ионизатором органических молекул, а корпус детектора — коллектором ионов. Потенциал молибденовой проволоки относительно корпуса +400 В. В качестве газа-носителя применяется воздух. Порог чувствительности детектора к органическим веществам (по объему)  $5 \cdot 10^{-3}\%$ .

#### 4.7 Газоанализаторы на основе электрохимических явлений

Электрохимические ГА можно разделить на два типа/7/:

- электрохимические датчики на основе твердых электролитов;
- электрохимические датчики, контактирующие с жидкостью, в которой растворен анализируемый газ.

Впервые твердые электролиты были использованы в измерительных приборах в начале века. Методы газового анализа с использованием твердых электролитов были запатентованы в 50-х гг. Эти датчики, называемые также потенциометрическими, помимо измерения парциального давления кислорода, измеряли также активность кислорода, растворенного в металлах и термодинамические величины. Наиболее широко распространены кислородные датчики, разрабатываются датчики для анализа  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ .

Принцип действия основан на законе Нернста.

На каждом электроде системы происходит реакция вида:

$1/2\text{X}_2(\text{г.}) + \text{ne}^-(\text{Me}) = \text{X}^{n-}(\text{E.S.})$ , где  $\text{X}_2$  - анализируемый газ в чистом виде или растворенный в газовой смеси,  $\text{X}^{n-}$  - ионы электролита, электролит



Рисунок 35 Электрохимический газоанализатор

$\text{E. S.}$  - вещество, физически непроницаемое для газа и являющееся ионным проводником. Образуется элемент, создающий разность потенциалов между

проводниками  $\text{Me}'$  и  $\text{Me}$ , которая подчиняется закону Нернста:

$E_{\text{th}} = (RT / 2nF) \ln(p / p_r)$ , где  $p$  и  $p_r$  - давления газа по обе стороны электролита,  $n$  - валентность (число электронов, участвующее в реакции),  $F$  - постоянная Фарадея. Зная температуру и парциальное давление газа вблизи электрода сравнения, можно найти неизвестное давление газа по величине получающейся ЭДС.

В качестве твердого электролита желательно использовать материал с максимальной ионной электропроводностью и минимальной электронной. Кроме этого, необходимо, чтобы электролит имел высокую физико-химическую стабильность, удовлетворительную механическую прочность и был химически инертен по отношению к другим материалам.

В качестве электрода сравнения можно использовать:

- смесь анализируемого газа с другим в известной пропорции (чистый газ + инертный разбавитель);
- газ, образующийся в результате химического разложения твердого материала, например, в результате реакции:

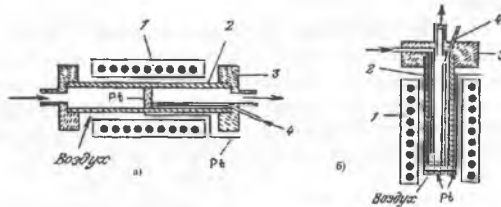


- систему металл/металлическое соединение (  $\text{u} / \text{Cu}_2\text{O}, \text{Ag} / \text{AgCl}$  и др.)
- электрод сравнения, основанный на использовании ионов, растворенных в электролите. Например, известен электрод  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$ , образующийся в растворе сульфата серебра в сульфате калия. В случае кислорода в качестве сравнительного электрода можно использовать воздух.

В качестве измерительного электрода целесообразно применять вещество с большой электронной проводимостью. Обычно используют платину, серебро, получаемые путем вакуумного испарения или катодного распыления. Для галогенных датчиков используют графит, стеклогуглерод или диоксид рутения.

Погрешности таких датчиков определяются наличием электронной проводимости у электролита, нарушением приэлектродного равновесия между электролитом и окружающей средой, вызванным, например, загрязнением электрода, эффектом проницаемости, обусловленным наличием потока анализируемого газа через электролит, неоднородностью температуры датчика.

Кислородные датчики распространены в двух основных модификациях: трубчатые и в виде стакана. Материалом электролитов служат твердые растворы на основе оксида циркония.

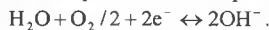


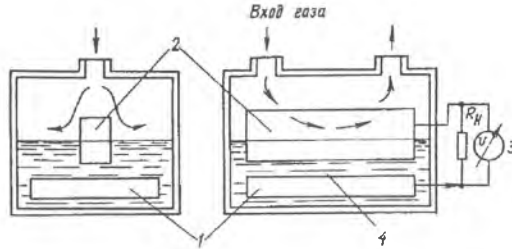
а – трубчатый датчик; б-датчик в виде стакана. 1 – электрорезистивная печь; 2 – стабилизированный оксид циркония; 3 – изолирующая головка; 4 - термопара

Рисунок 36. Кислородные электрохимические датчики

Датчики, основанные на описанном принципе, применяются [1] для контроля газового состава при термообработке в металлургии, определении содержания кислорода в вулканических газах, контроля состава газов, используемых для хранения и созревания фруктов и овощей, анализа кислорода в газах, выделяемых системами, представляющими медико-биологический интерес.

Принцип работы датчиков, контактирующих с жидкостью (рис. 37), основан на электродной реакции, обусловленной наличием растворенного в жидкости кислорода и адсорбцией на электроде, наполовину погруженном в жидкость. Инертные металлы, помещенные в водный раствор, не содержащий его катионов, вызывают осаждение на своей поверхности катионов соли металлов, причем металл заряжается положительно.

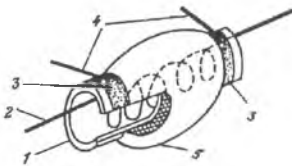




1-анод(свинец); 2-катод(серебро); 3—измерительный прибор; 4-электролит(KOH)  
Рисунок 37. Электрохимические датчики, контактирующие с жидкостью

Если составить элемент из неинертного металлического электрода и инертного, способного сорбировать кислород, то ЭДС такого составного элемента будет зависеть от концентрации кислорода в приэлектродном слое.

Встречаются датчики, принцип работы которых основан на изменении состава некоторых веществ (а, следовательно, и проводимости) от температуры и давления кислорода, контактирующего с веществом. Такими веществами, например, являются оксиды переходных металлов (Fe, Co, Ni). Недостаток таких датчиков — большая инерционность и быстрое старение. Известен вариант датчика, измеряющего проводимость раствора, абсорбирующего исследуемый газ. Можно выделить датчики объемной и поверхностной электропроводности. Первые отличаются быстрым старением и большой постоянной времени, вследствие чего не нашли практического применения.



1-керамическая трубка; 2-резистивный нагреватель; 3-электрод; 4-зажимы; 5-отожженный SnO<sub>2</sub>

Рисунок 38. Датчик на основе полупроводникового оксида (типа FIGARO)

Применяются датчики, измеряющие поверхностную электропроводность полупроводниковой пленки, которая изменяется вследствие адсорбции кислорода на поверхности. Серийно выпускаются датчики на основе ZnO и SnO<sub>2</sub> (рис. 38). Известен т.н. газочувствительный полевой транзистор. Отдельно можно говорить о кварцевых пьезоэлектрических датчиках со специальным покрытием, имеющих в качестве чувствительного элемента кристалл кварца. Регистрируется изменение частоты резонанса кварца, происходящее из-за адсорбции газа покрытием. Трудность состоит в выборе подходящего стабильного материала покрытия.

Применяются для определения SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S и пестицидов.

#### 4.8 Оптические газоанализаторы

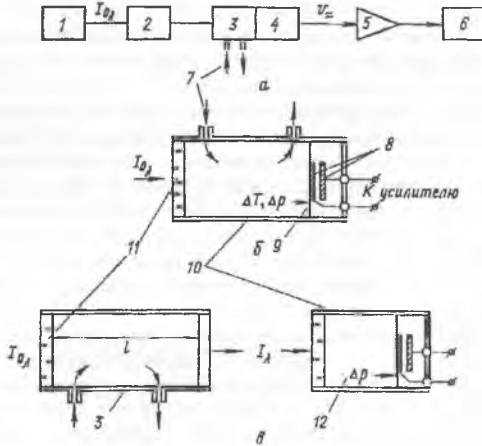
К таковым относится группа приборов, использующих зависимость одного из оптических свойств анализируемой смеси от концентрации определяемого компонента [7]. Различают следующие разновидности ГА, основанные на измерении:

- коэффициента преломления газовой среды - газоинтерферометры;
- параметров поглощения лучистой энергии в УФ и ИК областях спектра — газоанализаторы ИК и УФ поглощения;
- параметров спектра испускания газов - спектрофотометрические ГА;
- оптических свойств жидкости, с которой прореагировал газ — фотоколориметрические ГА.

Газоинтерферометры и спектрофотометры применяются для решения узкого круга задач, связанных с охраной окружающей среды (избирательный анализ инертных газов, метана и этилена в воздухе). Вопросы, связанные со спектрофотометрическим анализом, будут рассмотрены отдельно.

#### 4.8.1 Газоанализаторы поглощения

Структура очевидна из рис.39. Обычно применяют модуляцию потока энергии (5-20 Гц) для того, чтобы применить усилители переменного тока. Трудность применения ИК состоит в отсутствии набора фильтров подходящего качества, необходимо применять дорогие монохроматоры. Применяются оптико-акустические ГА, работающие также и в УФ-области, принцип работы которых состоит в изменении объема газа, приводящего к колебанию мембраны микрофона.



1-источник излучения, 2-модулятор; 3-измерительная камера; 4-лучеприемник; 5-усилитель; 6-регистрирующий прибор; 7-отверстия для подачи газа; 8-электроды микрофона; 9-мембрана; 10-корпус лучеприемника; 11-окно; 12-камера лучеприемника

Рисунок 39. Функциональная схема газоанализатора ИК-поглощения

В качестве источника излучения применяют нихромовую спираль, накаливаемую проходящим током до 700-900°C, модуляцию потока лучистой энергии производят обтюратором, преобразовательным элементом является конденсаторный микрофон, мембрана которого представляет собой стенку герметизированного объема. Энергия излучения нагревает газ, давление которого изменяется, что приводит к перемещению мембраны.

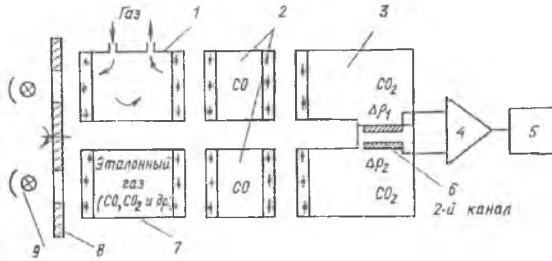
Современные газоанализаторы в основном строятся по двухканальной схеме (рис.40), содержащей еще и фильтровые камеры. Их заполняют неопределяемым компонентом смеси, отвечающим двум требованиям: поглощение ИК - излучения и спектр его поглощения должен частично перекрывать спектр определяемого компонента.

Оптико-акустический эффект имеет место и при УФ - поглощении в диапазоне 200-400 нм, однако выражен слабее. Воздействие УФ - излучения на газ выражается следующим образом:

- поглощение одноатомными газами вызывает переход в возбужденное состояние, при этом спектр поглощения имеет линейчатый характер;

- при поглощении двухатомными газами спектр также линейчатый, хотя имеются участки сплошного поглощения;
- многоатомные газы имеют очень сложный спектр с большим числом линий и полос, вследствие чего избирательный анализ затруднителен.

В основном метод УФ – поглощения применяют для анализа одноатомных газов с характерной сильной линией в спектре поглощения (пары ртути) или двухатомных газов (например, галогенов) в простых смесях.



1-рабочая камера; 2-фильтровые камеры; 3-дифференциальный лучеприемник; 4 – усилитель; 5-регистратор; 6 - микрофон; 7-сравнительная камера; 8-модулятор; 9-ИК-излучатель.

Рисунок 40. Функциональная схема оптико-акустического ГА на  $\text{CO}_2$ .

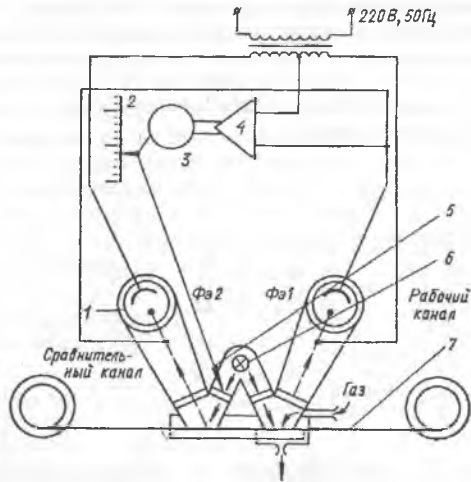
#### 4.8.2 Фотоколориметрические газоанализаторы

Принцип работы основан на цветной избирательной реакции химического взаимодействия между определяемым компонентом и индикаторным раствором. Достоинством является возможность создания достаточно универсального прибора с использованием различных индикаторных растворов. Недостаток - высокая погрешность, связанная с зависимостью от температуры, длительности контакта реагирующих веществ.

Могут быть разделены на жидкостные и ленточные. Работа с жидким детектором состоит в сравнении двух световых потоков от одного источника света, один из которых проходит через кювету с чистым раствором, а другой через кювету с прореагировавшим раствором. Реакция происходит в абсорбере, через который прокачивается анализируемый газ. Чувствительность определяется степенью абсорбции и соотношением скоростей газа и раствора в абсорбер:  $\psi_n = V\alpha Q_r / Q_p$ , где  $\alpha$  - степень абсорбции,  $Q_r$  и  $Q_p$  — расходы газа и раствора, подаваемых в абсорбер,  $V$  - коэффициент пропорциональности. Степень абсорбции равна:  $\alpha = a - bQ_p^n$ , где  $a$ ,  $b$  и  $n$  - постоянные, величины, определяемые свойствами газа и раствора. Можно доказать, что максимальная чувствительность достигается при одном определенном значении расхода.

В фотоколориметрическом ленточном ГА (рис. 41) измеряется светопоглощение бумажной или текстильной ленты, пропитанной индикаторным раствором, вступающим в реакцию с определяемым компонентом анализируемой смеси. Сигнал формируется на основе сравнения коэффициентов поглощения чистой ленты и прореагировавшей. Чувствительность ленточных газоанализаторов на один-два порядка выше жидкостных, что позволяет анализировать очень малые концентрации. Погрешность достигает 25% верхнего предела измерения.

Ленточные ФК имеют большую чувствительность и погрешность.



1 – фотоэлемент; 2 – шкала; 3 – реверсивный двигатель; 4 – усилитель; 5 – оптический клин; 6- осветитель; 7 – индикаторная лента.

Рисунок 41. Схема ленточного фотоколориметрического ГА

## 5 СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

При подводе энергии к веществу оно может излучать (эмиссия) или трансформировать поглощенное излучение в другие виды энергии (абсорбция). Задачей спектральной фотометрии является измерение изменений потока или амплитуды излучения при его эмиссии или абсорбции. Зависимость потока  $\Phi$  от длины волны (частоты) называют эмиссионным или абсорбционным спектром, характер которого индивидуален для отдельных веществ, что открывает перспективы качественного анализа.

Различают атомный и молекулярный спектральный анализ в соответствии с природой наблюдаемых спектров. Атомный спектральный анализ можно разделить на эмиссионный, атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный спектральный анализ. Молекулярный спектральный анализ использует различные виды спектров: вращательный, колебательный, колебательно-вращательный, спектр комбинационного рассеяния, спектр флуоресценции и др.

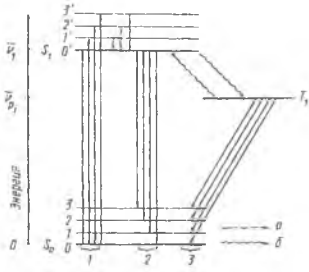
Кроме атомного и молекулярного следует выделить оже-спектроскопию, мёссбауэровскую спектроскопию, ЭПР и ЯМР спектроскопию.

### 5.1 Атомный спектральный анализ

В эмиссионном спектральном анализе пробу исследуемого вещества вводят в атомизатор (источник излучения), где она испаряется, а соединение диссоциирует на свободные ионы, переходящие в возбужденное состояние. Испускаемое излучение раскладывается в спектр и анализируется. При эмиссионном анализе для возбуждения пробы применяют возбуждение тлеющим разрядом, электрической дугой, искрой, пламенем горелки (пламенная эмиссия и пламенная фотометрия), лазером, ионное и высокочастотное возбуждение.

В атомно-абсорбционном и атомно-флуоресцентном методах пробу также испаряют в атомизаторе. В атомно-абсорбционном методе свет от источника излучения проходя че-

рез пары исследуемого вещества, ослабляется и по степени ослабления интенсивностей линий судят о концентрации элемента в пробе. В атомно-флуоресцентном методе пробу облучают резонансным для исследуемого элемента излучением и регистрируют его флуоресценцию. На рис. 42 поясняются физические основы наблюдаемого излучения (люминесценции).



1-абсорбция, 2 – флуоресценция, 3 – фосфоресценция; а – оптические переходы, б – безызлучательные переходы  
Рисунок 42 Схема энергетических уровней внутримолекулярных переходов энергии

имеет продолжительность жизни от  $10^{-1}$  до нескольких секунд. Молекула может вернуться в состояние  $S_1$  за счет подвода энергии извне и затем совершить переход в состояние  $S_0$  (высокотемпературная фосфоресценция). За время пребывания на уровне  $T_1$  возможна передача энергии другим частицам (молекулам) и излучение этих частиц (сенсibilизированная флуоресценция).

В качестве источников излучения при атомном спектральном анализе используют непрерывные излучатели и линейчатые (в соответствии со спектральными характеристиками). В качестве непрерывных излучателей в видимой и ИК – области используют вольфрамовые и вольфрам-галогенные лампы, в УФ – области – газоразрядные лампы с дейтерием и ксеноновые лампы сверхвысокого давления. В качестве полосовых излучателей используют газоразрядные лампы низкого давления, лампы с полным катодом или безэлектродные. Источниками значительной мощности и высокой монохроматичности являются лазеры.

## 5.2 Молекулярный спектральный анализ

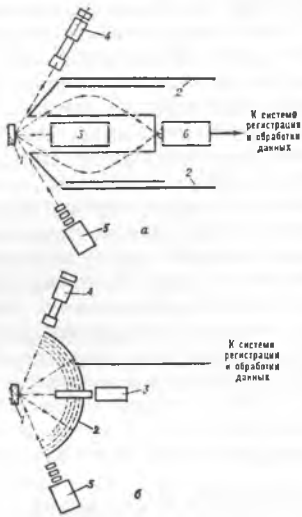
Для молекулярного спектрального анализа широко используются колебательные спектры молекул. Пространственная (нелинейная) молекула может совершать колебания с  $3N-6$  степенями свободы, линейная – с  $3N-5$ , что определяет количество спектральных линий в ИК – области спектра. Таким образом, облучая вещество полихроматическим инфракрасным излучением, можно наблюдать поглощение на длинах волн, соответствующих энергии колебания, при этом молекулы переходят в возбужденное состояние (инфракрасная абсорбция). Молекулы в таком состоянии могут излучать кванты соответствующей энергии и возвращаться в основное состояние (инфракрасная эмиссия).

Получил распространение метод спектроскопии, основанный на эффекте Рамана, неупругом рассеянии молекулами высокоэнергетических световых квантов. При облучении молекулы монохроматическим излучением, в результате поглощения или выделения колебательной энергии, наряду с упруго рассеянными квантами (излучение Рэлея) наблюдаются неупруго рассеянные фотоны (излучение Рамана). Также можно выделить стоксовы и антистоксовы линии. В аналитических целях используют, в основном, стоксовы ли-

нии. Следует отметить, что интенсивность рамановского излучения очень мала ( $10^{-6} - 10^{-9}$  часть интенсивности падающего излучения). ИК и рамановская спектроскопия позволяет идентифицировать большую группу органических веществ и получать информацию о деталях структуры соединений.

### 5.3 Оже-спектроскопия

Оже-спектроскопия - раздел электронной спектроскопии, основанный на измерении энергии и интенсивности токов оже-электронов, эмиттированных из атомов, молекул и твердых тел при оже-эффекте (открыт в 1925 г. французским физиком П. Оже). Он представляет собой процесс, включающий в себя заполнение электроном вакансии, образованной на одном из уровней энергии атома с передачей безызлучательным путем выделенной при этом энергии электрону другого (вышележащего) уровня. Если переданная энергия достаточна, то возбужденный электрон покидает атом (оже-электрон). В результате возникают две новые вторичные вакансии вместо одной первичной.



а - схема с электростатическим анализатором типа цилиндрического зеркала, б - схема с четырехрешеточным анализатором; 1 - образец, 2 - анализатор электронов; 3 - электронная пушка, 4 - эл. пушка, создающая наклонный пучок, ионная пушка для послойного распыления образца, 6 - электронный умножитель  
Рисунок 43. Схемы электронных оже-спектрометров

него цилиндрического электрода искривляет траектории оже-электронов в зависимости от их энергии. Каждому значению потенциала будет соответствовать определенная энергия оже-электронов, попавших в электронный умножитель.

Наибольшее применение оже-спектроскопия находит для элементного анализа приповерхностных слоев твердых тел толщиной в несколько атомных слоев. Для изучения более глубоких слоев применяют распыление исследуемых образцов ионами инертных газов. Следует отметить, что вероятность безызлучательных переходов падает с ростом атомного номера, вследствие чего эффективность анализа легких элементов выше, чем тяжелых. По форме и величине сдвигов оже-линий можно делать выводы о химическом

Обычно оже-электроны наблюдают в виде потоков электронов с различными энергиями, не зависящими от энергии возбуждающих частиц. Первичная вакансия заполняется электроном вышележащего уровня за время порядка  $10^{-14} - 10^{-17}$  с, в результате чего минимальная ширина оже-линий составляет несколько эВ. Возможно участие в процессе электронов валентной зоны, в молекулах могут наблюдаться переходы с участием электронов различных атомов, входящих в соединение.

Оже-спектроскопия применяется для фундаментальных исследований и элементного анализа. В зависимости от способа возбуждения различают электронную, фотоэлектронную и ионную разновидности.

Для регистрации применяют оже-спектрометры, представляющие собой анализаторы энергии типа цилиндрического зеркала и четырехрешеточного анализатора с тормозящим полем. Чувствительность анализаторов первого типа на два порядка выше, чем у второго.

Электронный пучок направляют на образец,

находящийся в вакуумной камере. Потенциал внеш-



состоянии атомов. Современные же-спектрометры дают возможность анализировать также распределение отдельных элементов по поверхности образца (сканирующие спектрометры).

#### 5.4 Мёссбауэровская спектроскопия

Основана на использовании эффекта Мёссбауэра (ядерный  $\gamma$ -резонанс), открытом в 1958 г. немецким физиком Мёссбауэром.

Эффект Мессбауэра заключается в испускании или поглощении  $\gamma$ -квантов атомными ядрами, связанными в твердом теле, не сопровождающемся изменением внутренней энергии тела (испусканием или поглощением фононов). Таким переходам ядер соответствуют очень узкие линии испускания и поглощения  $\gamma$ -лучей. Вероятность такого процесса достигает нескольких процентов и десятков процентов при энергии возбуждающего кванта меньше 150 кэВ. Вероятность возрастает при понижении температуры. Обычно (но не всегда) источник и поглотитель  $\gamma$ -квантов охлаждаются до температуры жидкого азота или гелия. Эффект Мессбауэра применяется для изучения электронных состояний и особенностей колебания примесных атомов в кристаллах. В биологии может быть использован для исследования электронной структуры гемоглобина, в геологии для экспресс-анализа руд, химического анализа, может использоваться для измерения скоростей и вибраций. Наблюдается для 73 изотопов 41 элемента.



Рисунок 44. Схема мёссбауэровского спектрометра

Для наблюдения мессбауэровских линий со сверхтонкой структурой применяется эффект Доплера. Источнику  $\gamma$ -квантов сообщают скорость (относительно поглотителя). При этом энергия  $\gamma$ -кванта меняется на ширину, определяемую энергией перехода и скоростью источника.

#### 5.5 ЭПР - спектроскопия

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – резонансное поглощение электромагнитной энергии веществами, содержащими парамагнитные частицы. ЭПР наблюдается в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн. ЭПР открыт Е.К. Завойским в 1944 г. ЭПР наблюдается у атомов и молекул с нечетным числом электронов ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NO$ ), свободных радикалов органических соединений с неспаренными электронами ( $CH_3$ ), ионов переходных металлов, центров окраски в кристаллах и электронов проводимости в металлах и полупроводниках.

В постоянном магнитном поле  $N$  уровни энергии парамагнитной частицы, например атома со спином  $S$  и магнитным моментом  $\mu$ , за счет пространственного квантования расщепляются а  $2S+1$  подуровней, различающихся по энергии на величину  $2\mu H$  (эффект Зеемана). Переход электрона с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением энергии, а с верхнего на нижний – излучением. Взаимодействие электронов с электрическим внутрикристаллическим полем приводит для  $S>1$  к расщеплению уровней и без поля, в результате чего в спектре ЭПР появляется несколько линий поглощения (тонкая структура). Взаимодействие электронов с магнитным моментом ядра парамагнитного атома приводит к появлению в спектре ЭПР сверхтонкой структуры, взаимодействие с магнитными моментами ядер окружающих ионов – к появлению суперсверхтонкой структуры. Изучение последних дает возможность установить нахождение неспаренных электронов.

Для измерения ЭПР используют радиоспектрометры, в которых при постоянной частоте и медленном изменении магнитного поля регистрируется изменение поглощаемой в образце мощности.

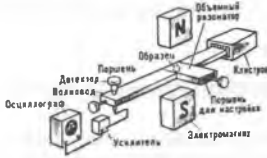


Рисунок 45. Схема спектрометра ЭПР

Высоко частотные колебания от клистрона по волноводному тракту подаются в объемный резонатор, помещенный между полюсами магнита. Прошедшие через резонатор или отраженные от него электромагнитные волны попадают на детектор. Для повышения чувствительности магнитное поле модулируют с частотой до 1 МГц, что позволяет использовать узкополосные усилители.

ЭПР спектроскопия позволяет определить валентность парамагнитного иона, его положение в кристаллической решетке, природу и локализацию центров окраски в кристаллах. В химии и биологии метод ЭПР используется для определения свободных радикалов и ферментов.

## 5.6 ЯМР – спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – это избирательное поглощение электромагнитной энергии веществом, обусловленное ядерным парамагнетизмом. ЯМР наблюдается, когда на вещество действуют взаимно перпендикулярные магнитные поля: сильное постоянное  $H_0$  и слабое радиочастотное  $H_1$  ( $10^6$ - $10^7$  Гц). ЯМР допускает классическое объяснение некоторых своих особенностей.

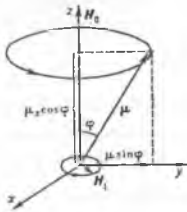


Рисунок 46. Прецессия магнитного момента ядра в магнитном поле

Атомное ядро имеет собственный момент количества движения  $J = I\hbar$ , где  $I$  – ядерный спин. Спин обуславливает дипольный магнитный момент ядра  $\mu = \gamma J$ , где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение. В магнитном поле  $H_0$  на магнитный диполь действует вращающий момент  $[\mu H_0]$ , и вектор  $\mu$  прецессирует вокруг направления  $H_0$  с частотой  $\omega_0 = \gamma H_0$  под неизменным углом  $\varphi$ . Такая прецессия создает переменный магнитный момент  $\mu \sin \varphi$ , вращающийся в плоскости, перпендикулярной  $H_0$ . Поле  $H_1$ , вращающееся в той же плоскости взаимодействует с ним, причем взаимодействие становится заметным при совпадении частот (резонанс).

Согласно квантовой модели компонента спина  $I$  вдоль  $H_0$  может принимать  $2I + 1$  целочисленных значений, что определяет систему с таким же количеством состояний, переходы между которыми сопровождаются поглощением и выделением энергии. ЯМР впервые наблюдался в 1937 г.

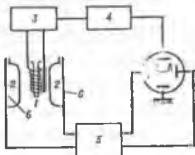


Рисунок 48. Схема ЯМР спектрографа

В сложных молекулах спектр одинаковых ядер атомов, занимающих неэк-

вивалентное положение состоит из ряда линий, как, например, для спектра атомов водорода в этаноле (рис. 47). ЯМР наблюдают с помощью ЯМР – спектрометров (рис. 48). Образец исследуемого вещества помещают как сердечник в катушку 1 колебательного контура, подключенного к генератору 3 (поле  $H_1$ ), расположенного в зазоре магнита 2. При равенстве частот наступает резонансное поглощение, что вызывает падение напряжения на контуре, в схему которого вклю-

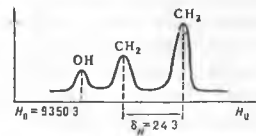


Рисунок 47. ЯМР-спектр протонов в молекуле этанола

чена катушка с образцом. Поле  $H_0$  модулируется генератором 5 с частотой горизонтальной развертки осциллографа с помощью катушек 6. Сигнал с контура через детектор 4 подается на усилитель вертикальной развертки.

ЯМР применяется в физике, биологии, химии, технике.

## 6 ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

К дифракционным методам структурного анализа относятся рентгенографический, электронографический и нейтронографический анализ.

Рентгеноструктурный анализ применяется для исследования структуры вещества по распределению интенсивности рассеянного объектом излучения. Дифракция рентгеновского излучения на кристаллах была открыта в 1912 г. немецкими физиками М. Лауэ. В рентгеноструктурном анализе применяются рентгеновские камеры, рентгеновские дифрактометры и рентгеновские гониометры. Рассеянное рентгеновское излучение регистрируется детекторами или фиксируется на фотопленке.

Метод Лауэ - метод получения рентгенограмм от монокристаллов. Неподвижный кристалл облучают рентгеновским излучением с непрерывным спектром. Информацию извлекают из расположения дифракционных пятен на лауэграммах.

Иногда кристаллу придают вращательное или колебательное движение. При облучении его монохроматическим рентгеновским излучением получают семейства дифракционных пятен. За счет изменения углов падения излучения на объект получается более полная картина. Рентгеногониометрические методы предполагают не только определение положения дифракционных максимумов, но и измерение их интенсивностей. Поликристаллы исследуют методом, предложенным в 1916 г. Дебаем. Рентгенограмма поликристаллов (дебаеграмма) представляет собой несколько концентрических колец, каждое из которых является результатом отражения от определенной системы плоскостей различно ориентированных кристаллов. Дебаеграммы различных веществ имеют индивидуальный характер и позволяют не только идентифицировать вещество, но и получить информацию о структуре вещества, ориентации зерен и т.п. При исследовании аморфных веществ не получается четких дифракционных максимумов, однако можно оценить средние межатомные расстояния.

Для изучения пористых и мелкодисперсных материалов, а также биологических объектов применяют метод малоуглового рассеяния, при котором рассеянное излучение концентрируется вблизи направления распространения основного пучка. Для молекул белка метод позволяет определить форму, размеры и молекулярную массу, для вирусов - характер взаимной укладки составляющих компонент.

Рентгенография позволяет:

- проводить качественный и количественный фазовый анализ гетерогенных смесей;
- исследовать фазовые превращения вещества;
- исследовать тепловые колебания путем изучения диффузного рассеяния рентгеновского излучения;
- исследовать радиационные повреждения вещества.

Электронография предполагает исследование структуры вещества путем изучения рассеяния образцом ускоренных электронов. Физическая основа - дифракция электронов. Узкий пучок электронов направляется на объект и рассеивается им, полученная дифракционная картина фиксируется электронным устройством либо фотографируется. Различают методы с быстрыми электронами ( $>30$  кВ) и медленными (меньше тысячи вольт). Сильное взаимодействие электронов с веществом ограничивает толщину образцов долями микрометров.

Нейтронография предполагает изучение рассеяния медленных нейтронов ( $<1$  эВ) веществом. С помощью исследования дифракционной картины возможно определение взаимного расположения атомов. Наличие магнитного момента позволяет исследовать наличие, величину и ориентацию магнитных моментов атомов. Соизмеримость энергии теп-

ловых нейтронов с энергией тепловых колебаний атомов позволяет изучать динамические свойства вещества. Нейтронография позволяет исследовать структурные, магнитные и динамические свойства кристаллов, включая биологические кристаллы.

## 7 МАСС-СПЕКТРОМЕТРЫ

Первые масс-спектрометры разработаны в начале 20 в. и использовались в ядерной физике. Масс-спектрометрия - это метод исследования вещества путем определения масс атомов и молекул, входящих в его состав и их количеств. В масс-спектрометрии используется разделение в вакууме ионов с разными отношениями массы к заряду под воздействием электрического и магнитного полей. Исследуемое вещество, прежде всего, подвергается ионизации (если исследуемое вещество жидкое или твердое, то его сначала испаряют, затем ионизируют), затем, с помощью масс-спектрометра получают его масс-спектр. Вариации изотопного состава элементов м.б. определены с точностью до  $10^{-2}\%$ , а массы ядер с точностью до  $10^{-4}-10^{-5}\%$ .

Спектр масс, в конечном итоге, представляет собой зависимость ионного тока от массы ионов. *Разрешающей способностью* масс-спектрометра называют отношение  $R = m / \delta m$ , где  $\delta m$  - ширина пика в наблюдаемом спектре. Считается, что значение  $R = 10^4-10^5$  соответствует очень высокой разрешающей способности. Под *чувствительностью* масс-спектрометра понимают минимальное количество вещества в смеси ( $10^{-3}-10^{-7}\%$ ), которое еще может быть определено масс-спектрометром. Различают абсолютную и относительную чувствительность, иногда чувствительность определяют как отношение ионного тока, создаваемого ионами заданного вида к парциальному давлению соответствующего вещества в ионном источнике.

По способу разделения ионов в масс-анализаторах принято делить масс-спектрометры на статические и динамические. В статических масс-спектрометрах используются постоянные или медленно меняющиеся электрические и магнитные поля, а в динамических - импульсные или радиочастотные.

### 7.1 Статические масс-спектрометры

Под воздействием силы Лоренца в магнитном поле движущиеся ионы искривляют свою траекторию в соответствии с выражением:  $mv^2 / R = e v H$ , где  $H$  - напряженность магнитного поля,  $R$  - радиус кривизны траектории,  $m$  и  $e$  - соответственно заряд и масса иона. Так как ускорение ионного пучка обычно производится с помощью электрического поля, то можно записать:  $mv^2 / 2 = eU$ , где  $U$  - ускоряющая разность потенциалов.

Во время движения происходит электростатическое расталкивание пучка ионов и их рассеяние вследствие столкновений с молекулами остаточного газа. Кроме этого, неизбежен разброс ионов по кинетическим энергиям на выходе ионного источника. Эти явления приводят к расширению ионного пучка и уменьшению ионного тока приемника. Для уменьшения влияния указанных факторов используют неоднородные магнитные поля, ионные призмы и стремятся к получению высокого вакуума ( $<10^{-8}$  мм. рт. ст.). Для уменьшения разброса по кинетическим энергиям используют двойную фокусировку, например, с помощью цилиндрического конденсатора.

### 7.2 Динамические масс-спектрометры

В динамических масс-анализаторах используют разные времена пролета ионами определенного расстояния и воздействие на ионы импульсных или радиочастотных электрических полей с периодом, меньшим или равным времени пролета через масс-анализатор.

Во время-пролетном масс-анализаторе (рис. 49) ускоренные ионы пакетом "впрыскиваются" через сетку 1 в пространство масс-анализатора 2, где по пути к коллектору 3 пакет расщепляется на несколько частей в соответствии с выражением:

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{m / 2eU}$$

Масс-спектр, таким образом, формируется последовательностью ионных пакетов, приходящих на коллектор. Разрешающая способность составляет величину порядка тысячи. В фаритроне (рис. 50) ионы образуются непосредственно в самом масс-анализаторе из-за столкновений молекул с электронами, летящими с катода. Ионы совершают колебания вдоль оси прибора, обусловленные распределением потенциала между электродами. При совпадении частоты этих колебаний с частотой приложенного на сетку поля, ионы преодолевают потенциальный барьер и попадают на коллектор.

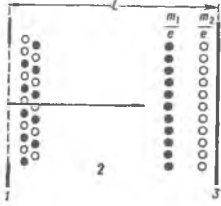


Рисунок 49. Время-пролетный масс-анализатор

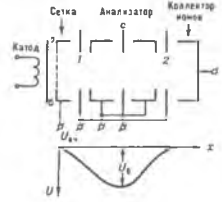


Рисунок 50. Схема фаритрона

Условия резонанса имеют вид:  $\omega = a \sqrt{U_0 / m}$ , где  $a$  - постоянная прибора.

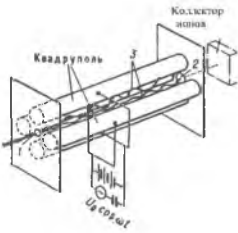


Рисунок 51. Квадрупольный масс-анализатор

В квадрупольном масс-анализаторе (рис. 51) разделение ионов осуществляется в поперечном электрическом поле с гиперболическим распределением потенциала. Поле создается квадрупольным конденсатором, между парами стержней которого приложены постоянное и переменное напряжения. Пучок ионов вводится в камеру вдоль оси квадруполя. Амплитуда колебаний в поперечном направлении не превышает расстояния между стержнями только для ионов с определенным отношением  $m/e$ . Эти ионы проходят конденсатор и попадают на коллектор. Их масса удовлетворяет условию:

$$m = a \frac{U}{\omega^2}, \text{ где } a - \text{ постоянная прибора. Разрешающая способность имеет величину порядка тысячи.}$$

В омегатроне (рис. 52) под действием приложенного электрического поля  $E$  и магнитного поля  $H$  ионы движутся по окружности. Ионы, циклотронная частота которых совпадает с частотой поля  $E$ , движутся по спирали и достигают коллектора. Масса этих ионов удовлетворяет соотношению:

$$m = aH / \omega, \text{ где } a - \text{ постоянная прибора.}$$

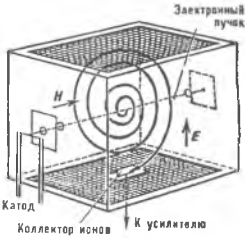


Рисунок 52. Схема омегатрона

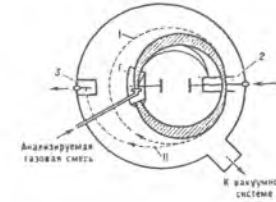


Рисунок 53. Магниторезонансный масс-анализатор

В магниторезонансном масс-анализаторе (рис. 53) используется постоянство времени облета ионами данной массы круговой траектории. Из ионного источника 1 близкие по массе ионы (заштрихованная область), двигаясь в однородном магнитном поле, попадают в модулятор 2, где формируется тонкий поток ионов, которые за счет полученного в мо-

дуляторе ускорения начинают двигаться по орбите II. Разделение по массе осуществляется за счет ускорения резонансных ионов, циклотронная частота которых равна частоте поля. Такие ионы ускоряются модулятором и, двигаясь по спирали, попадают на коллектор 3.

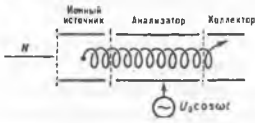


Рисунок 54. Циклотронный масс-анализатор

В *циклотронно-резонансном* масс-анализаторе (рис. 54) происходит резонансное поглощение ионами электромагнитной энергии при совпадении циклотронной частоты ионов с частотой переменного электрического поля в анализаторе.

Необходимо отметить, что масс-анализаторы с наиболее высокими разрешающей способностью и чувствительностью строятся по статической схеме. Квадрупольные масс-анализаторы с высокой чувствительностью

эффективны для работы с молекулярными пучками.

Для ионизации используются различные способы:

- ионизация электронным ударом;
- фотоионизация;
- ионизация в сильном электрическом поле;
- ионизация ионным ударом;
- поверхностная ионизация;
- искровая ионизация;
- лазерная ионизация.

Ионизация в сильном поле эффективна для газов и органических веществ, наносимых на поверхность электрода; фотоионизация используется при анализе поверхности твердых тел, последний способ применяется для трудноиспаряемых веществ.

Регистрация ионных токов требует создания высокочувствительных усилителей ( $10^{-15} - 10^{-16}$  А) с постоянной времени 0.1 - 10с. Дальнейшее повышение чувствительности достигается применением электронных умножителей и систем, регистрирующих отдельные ионы.

## 8 ДОЗИМЕТРИЯ ПРОНИКАЮЩЕЙ РАДИАЦИИ

Дозиметрия — это измерение, исследование и теоретический расчет тех характеристик ионизирующих излучений, от которых зависят радиационные эффекты в облучаемых объектах живой и неживой природы. Радиационные эффекты зависят от поглощенной энергии излучения. Основной вид оценки — определение количества излучения, поглощенного объектом, в частности, человеком. Нормирование производят по числу актов распада, по экспозиционной дозе и ее мощности и по величине и мощности поглощенной дозы. Величина указанных факторов зависит от вида излучения, его энергии, спектра и т.п.

*Экспозиционная доза X* определяется количеством электричества, возникающего в единице массы воздуха под воздействием проникающего излучения. Измеряется в [Кл/кг]. Не рекомендуется к применению, но еще широко используется старая единица - Рентген, равная  $2.58 \times 10^{-4}$  Кл/Кг.

*Мощность экспозиционной дозы* измеряется в [А/кг] и определяется по формуле  $\dot{X} = \frac{X}{t}$ . Старая единица — рентген в секунду и ее многочисленные долинные и кратные.

*Поглощенная доза излучения D* — это энергия излучения, поглощенного единицей массы объекта. Единица измерения - [Дж/кг], или грэй (Гр). Устаревшая единица — рад= $10^{-2}$  Гр.

Аналогичным образом определяется мощность поглощенной дозы излучения  $\dot{D}$ . Единица измерения — [Гр/с].

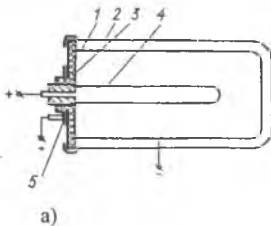
Эквивалентная доза излучения  $H$  определяется по формуле  $H = D \bar{Q}$ , где  $\bar{Q}$  - коэффициент качества излучения, учитывающий неблагоприятные биологические последствия облучения человека в малых дозах. Единица — зиверт, [Зв]. Устаревшая единица — бэр =  $10^{-2}$  Зв. Определена также мощность эквивалентной дозы излучения (Зв/с).

Исторически главным объектом дозиметрии было рентгеновское и  $\gamma$ -излучение. С развитием реакторостроения, ускорительной техники и производства радиоактивных нуклидов интерес стали представлять потоки нейтронов, позитронов, электронов и тяжелых заряженных частиц. В соответствии с этим существуют специализированные приборы - дозиметры, предназначенные для измерения одного вида излучения, либо для измерений в смешанных полях. Дозиметры включают в себя детектор и измерительное устройство. Они либо постоянно соединены, либо подсоединяются на время измерения накопленной дозы. В целом методы регистрации подразделяются на ионизационные, сцинтилляционные (люминесцентные), электрические, химические и калориметрические.

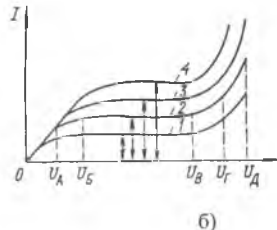
### 8.1 Ионизационные измерительные преобразователи

К таковым относятся ионизационные камеры, пропорциональные счетчики и газоразрядные счетчики (счетчики Гейгера-Мюллера и счетчики Троста). В этих приборах используется явление ионизации газа под воздействием проникающего излучения.

Ионизационные камеры представляют собой баллон с газом, в центре которого смонтирован положительный электрод. Корпус камеры является отрицательным электродом. Для уменьшения помех и защиты от внешних воздействий вся конструкция заключается в экран. Проникающее излучение вызывает ионизацию газа и в ее электрической цепи появляется ток, величина которого определяется числом ионов, нейтрализующихся в единицу времени на электродах камеры. Если в газе не образуются тяжелые отрицательные ионы, напряженность поля достаточна для предотвращения потерь за счет диффузии и рекомбинации, но недостаточна для появления газового усиления, то в однородном поле камеры устанавливается постоянный ток на время движения носителей заряда. Сначала



1 — алюминиевый корпус; 2 — экран;  
3 — изолятор; 4 — собирающий электрод;  
5 — охранный кольцо



1 — низкий уровень интенсивности проникающего излучения; 2,3 — промежуточный; 4 - высокий

Рисунок 55. Ионизационная камера

ток будет обусловлен в основном электронами, а после их прихода к положительному электроду - движением ионов.

Электроны собираются за время порядка единиц микросекунд, а ионы в течение сотен - тысячи микросекунд. При собирании всех носителей заряда получается импульс напряжения, пропорциональный полному заряду, т.е. энергии, потерянной частицей в камере. Однако на практике ограничиваются электронной составляющей импульса с целью уменьшить наложения импульсов и повысить отношение сигнал/шум. При этом амплитуда импульса перестает определять однозначно энергию, потерянную частицей в камере. Применяют камеры с сеткой или такой конфигурацией электродов, при котором создается

неоднородное электрическое поле (цилиндрическая и сферическая конфигурации). Большое влияние на точность измерения ионизационной камерой существенным образом влияет качество применяемого диэлектрика. Для уменьшения утечки по поверхности применяются охранные электроды. В ряде случаев (для измерения активности  $\alpha$ -излучателей в пробах большой площади) применяются большие камеры, где активная площадь электродов доведена до нескольких квадратных метров.

Участок от 0 до  $U_A$  величина ионизационного тока при постоянной интенсивности проникающего излучения отличается пропорциональной зависимостью тока и напряжения, участок  $U_A-U_B$  — соответствует области не прямой пропорциональности, область  $U_B-U_V$  — участок насыщения, являющийся рабочей областью.

Участок  $U_V-U_T$  соответствует началу процесса вторичной ионизации, когда ионы приобретают энергию, достаточную для того, чтобы ионизировать атом при столкновении,  $U_T-U_d$  — область газового усиления (пропорциональное увеличение ионизационного тока от приложенного напряжения).

В схеме обработки сигнала с выхода ионизационной камеры применяются специальные зарядочувствительные полевые транзисторы, R и C — определяют постоянную времени усилителя.

Частным случаем ионизационных камер является камера деления, используемая в ядерных реакторах для определения количества нейтронов. Работоспособна при высоких температурах (до  $600^\circ\text{C}$ ) и в условиях интенсивного  $\gamma$ -излучения (флюенс до  $10^{20}$  нейтр/см<sup>2</sup>, доза  $\gamma$ -

излучения до  $4 \times 10^9$  Гр и мощность до 4 Гр/с). Конструктивно представляет собой несколько коаксиальных электродов с урановым покрытием в стальном корпусе с газовым заполнением. Применяются специальные меры для компенсации  $\gamma$  и  $\alpha$ -излучений.

При повышении напряжения на ионизационной камере, она превращается в *пропорциональный счетчик*. Принцип работы отличается только увеличением числа носителей заряда за счет газового усиления. Применяются при регистрации тепловых нейтронов. Созданы счетчики с наполнением  $\text{Ag}+\text{CO}_2$  и твердым борным покрытием, работоспособные при  $200^\circ\text{C}$ . Преимущество перед ионизационной камерой — более высокий уровень выходного сигнала. Применяя специальные окна из тонкой фольги, можно регистрировать  $\beta$  и рентгеновское излучение.

Газоразрядные счетчики (несамогасящие — Гейгера-Мюллера и самогасящие —

Троста) используют эффект усиления ионизационного тока за счет вторичной ионизации. Различаются также по конструктивному признаку (цилиндрические и торцевые) и по типу наполнения (с благородными газами и галогенами). Типичный счетчик представляет собой трубку из проводящего материала или с проводящим покрытием (отрицательный электрод), по оси которой

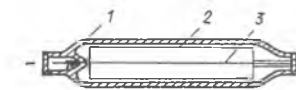


Рисунок 57. Газоразрядный счетчик

натянута тонкая металлическая нить (положительный электрод). Свободные носители заряда, образованные излучением и вторичной ионизацией, движутся к электродам в соответствии со своим зарядом, увеличивая свою энергию за счет электрического поля. Как только она превысит 18 МэВ, начинается процесс ударной ионизации. Электроны быстро собираются анодом, вокруг которого образуется "чехол" из положительных ионов. Напряженность поля падает и счетчик теряет способность к ударной ионизации, до тех пор, пока "чехол" не достигнет катода. При некоторых условиях разряд может перейти в непрерывный (см. далее). В несогасящих счетчиках предпринимаются специальные меры для гашения разряда (балластное сопротивление на рис. 58); в самогасящих счетчиках



разряд гасится за счет явлений в инертном газе при введении в них специальных примесей (этанол, метан и др.) Основной принцип - чтобы потенциал ионизации примеси был ниже потенциала ионизации одноатомного соединения. К катоду доходят только ионы, образовавшиеся из примеси, которые не вызывают появления вторичных электронов в результате ионизации материала катода. Счетчики с галогенным заполнением обладают низким начальным напряжением, однако, необходимо применение специальных материалов, способных противостоять корродирующему воздействию. В основном счетчики Гейгера используются для регистрации рентгеновского,  $\beta$  и  $\gamma$ -излучений.

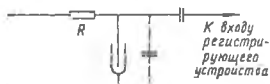
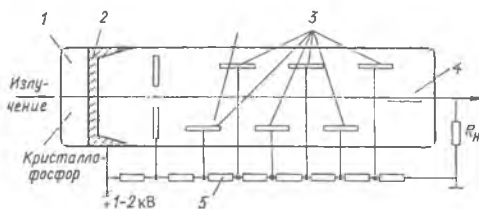


Рисунок 58. Схема включения несамогасящего счетчика

Применяются специальные окна из бериллия и слюды. Необходимо отметить, что эти счетчики можно использовать только для регистрации факта наличия кванта излучения (энергия кванта не влияет на амплитуду импульса). На счетной характеристике можно видеть рабочее плато, при котором число отсчетов не зависит от напряжения на счетчике, при более высоких потенциалах возникают ложные импульсы, определяемые эмиссией с катода.

## 8.2 Сцинтилляционные измерительные преобразователи

В этих счетчиках применяются специальные материалы - сцинтилляторы, предназначенные для повышения эффективности фотоэффекта. Как правило, сцинтилляционный детектор состоит из сцинтиллятора и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) или другого фоточувствительного элемента. Частицы (кванты) измеряемого излучения взаимодействуют со сцинтиллятором и генерируют световые вспышки, которые поступают на ФЭУ.



1 - кристаллофосфор, 2 - фотокатод, 3 - диноды, 4 - анод, 5 - делитель напряжения

Рисунок 59. Сцинтилляционный преобразователь

Используются органические и неорганические сцинтилляторы. Для регистрации  $\gamma$ -излучения популярен сцинтиллятор - кристаллы NaI с добавкой таллия. Конструктивно сцинтилляторы выполняют иногда "с колодецем", позволяющим разместить источник излучения внутри сцинтиллятора, и, тем самым обеспечить измерения с  $4\pi$ -геометрией.

Для стабилизации свойств сцинтиллятора в него иногда вносится реперный источник (например источник  $\alpha$ -излучения в виде небольшого количества  $\text{Am}^{241}$ ). В распределении амплитуд он дает пик, соответствующий энергии 3.15 МэВ, удобный для автоматической стабилизации коэффициента преобразования энергии в амплитуду выходного сигнала. Для регистрации  $\gamma$ -излучения эффективен также ортогерманат висмута ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_2\text{O}_{12}$ ), позволяющий уменьшить объем сцинтиллятора. Жидкостные сцинтилляторы применяют для регистрации  $\beta$ -излучения; пластиковые сцинтилляторы изготавливают в форме трубок, стаканов и т.п. В медицине и биологических исследованиях широко применяют  $4\pi$  измерения с помощью растворения или размешивания в жидкостных сцинтилляторах (толуол, ксилол, диоксан и др.). Эффективны органические сцинтилляторы для регистрации быстрых нейтронов.

Для регистрации вспышек света применяют ФЭУ различного типа. Кроме обычных вакуумных ФЭУ с системой динодов, применяются открытые электронные умножители. К ним относятся каналные электронные умножители (КЭУ). В них используется эффект

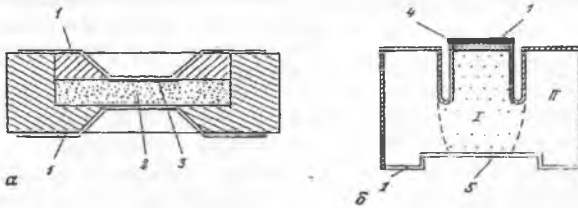
вторичной эмиссии, вызываемый электронами, движущимися в равномерном поле внутри узкого канала. Эффективно применение фотоумножителей на основе микроканальных пластинок (МКП), представляющих собой систему с большим числом каналов, разделенных стенками такой же толщины. Каждый канал - независимый детектор. Попадание частицы на вход вызывает появление электронной лавины на выходе ( $10^7$  электронов).

Применяют также кремниевые и вакуумные фотодиоды, отличающиеся меньшими габаритами, высокой стабильностью и линейностью.

Следует выделить координатно-чувствительные детекторы, в которых выходной сигнал содержит информацию о месте попадания в чувствительный объем детектора. Для их реализации применяются МКП и специальные газонаполненные устройства типа пропорциональных счетчиков.

### 8.3 Полупроводниковые измерительные преобразователи

Для дозиметрии с помощью ППД используется эффект генерации электронно-дырочных пар под воздействием ионизирующего излучения, и, следовательно, изменения проводимости полупроводников. Для ППД характерна высокая подвижность носителей заряда (на несколько порядков выше ионизационной камеры), для их работы не нужны высокие напряжения. Недостаток - большая температурная нестабильность, которая исключает применение ППД в случаях, когда возможны значительные колебания температуры. Для уменьшения указанного эффекта стремятся понизить проводимость ППД. Измерение экспозиционной и поглощенной доз ограничено невысокой дозой чувствительностью.



а - диод с поверхностным барьером; б - кремниевый диод, легированный литием, 1 - электрод, 2 - кремний p-типа, 3 - оксидный слой, 4 - обогащенная зона, 5 - входное окно. I - зона собственной проводимости, II - зона p-типа

Рисунок 60. Полупроводниковые детекторы

Применяются ППД из чистого (и сверхчистого) Ge и Si, а также из CdTe, HgI<sub>2</sub> и др. CdTe считается одним из лучших м-лов для регистрации  $\gamma$ -излучения с энергией 100-200 кэВ. Эффективно охлаждение ППД до -40...-60°C для уменьшения шумов и снижения токов утечки. HgI<sub>2</sub> эффективен при комнатной температуре для регистрации низкоэнергетического рентгеновского излучения.

### 8.4 Интегрирующие устройства для индивидуальной дозиметрии

Обычно к индивидуальным дозиметрам предъявляются следующие требования:

- низкое минимально регистрируемое значение дозы (10-50 мкГр);
- погрешность не более 5-10%;
- широкий диапазон доз, независимость результатов измерения от времени набора доз и мощностей доз;
- анизотропия;
- возможность повторного считывания с вариацией не более 5-10%;
- низкая остаточная доза после стирания данных;
- сохранность данных во времени (малый фединг);
- высокая скорость считывания данных.

Кроме перечисленного, они должны иметь низкую стоимость, малые габариты и достаточную механическую прочность, не требовать высокой квалификации пользователя. Обычно применяют отдельные дозиметры для работы с  $\gamma$ -излучением и нейтронами с последующим суммированием с учетом коэффициентов биологического воздействия.

Наиболее старыми являются фотопленочные и камерно-ионизационные дозиметры. В первом случае дозу определяют денситометром по оптической плотности почернения пленки (логарифму ослабления интенсивности излучения). Для перекрытия требуемого диапазона доз используют пленку с различной чувствительностью или различные режимы проявления (типовые значения 0.02 -1 Гр. и 0.2-10 Гр.). Фединг составляет порядка 10% в месяц.

Камерно-ионизационные дозиметры в виде карандаша представляют собой конденсаторную камеру; бывают "слепые" и с оптической системой. Диапазон не очень широк (0.05-10 Зв). Хрупкие, боятся повышенной влажности, утечка до 1% в день.

Термолюминесцентные дозиметры (ТЛД) используют термолюминофоры (LiF, CaF<sub>2</sub>). Механизм термолюминесценции представлен на рис. 61б. Под действием ионизирующего излучения образуются центры, обусловленные захватом электронов или дырок (F или V – центры). Под действием тепла, электрон, локализованный в F- центре, может перейти в зону проводимости, затем, блуждая по кристаллу, рекомбинировать с дыркой, локализованной в V –центре, при этом возникает люминесценция. Переход 1 может быть вызван нагревом или поглощением ИК излучения, при этом F-центр разрушается.



Рисунок 61. Зонные диаграммы, поясняющие механизм возникновения РФЛ (а) и РТЛ (б)

Достоинства: невысокая зависимость от энергии излучения, малый фединг, высокая чувствительность, широкий диапазон ( $10^{-4}$  - 10 Гр.). Считывание производят на спец. установках, содержащих ФЭУ с низким темновым током. После считывания информация теряется, а прибор может быть вновь использован после отжига). Основная проблема - обеспечение стабильности параметров ТЛД (разброс до 30%).

Одно из направлений дозиметрии с использованием ТЛД - нейтронная альбедо-дозиметрия. При такой дозиметрии определяют эквивалентную дозу, созданную под действием нейтронов в результате потери ими части своей энергии в теле человека и вылета за его пределы. Для разделения падающего потока и потока, покидающего тело, вводят специальные поглотители, экранирующие ТЛД со стороны падения первичного потока. Применяют также отдельные ТЛД для регистрации дозы  $\gamma$ -излучения (коррекция показаний).

Радиофотолуминесцентные дозиметры выполняют на основе метода радиофотолуминесценции - возбуждения под действием постоянного ультрафиолетового излучения видимого света, интенсивность которого пропорциональна поглощенной дозе. Физика явления состоит в захвате дефектами кристаллической структуры электронов проводимости, образующихся под воздействием ионизирующего излучения. Механизм РФЛ показан на рис. 61а. Дефект в кристалле образует ловушку с локальным уровнем С. Ионизирующее

1 – люминофор, 2 графитовая подложка, 3 – токопроводы, 4 вакуумная капсула  
Рисунок 62. Термолюминесцентный дозиметр

излучение переводит электрон с уровня А на уровень В зоны проводимости, после чего он захватывается ловушкой на уровне С, причем ловушка приобретает свойства центра окраски с несколькими разрешенными уровнями энергии. При последующем возбуждении УФ – излучением электрон может занять один из верхних уровней. Обратный переход сопровождается люминесценцией. Прямой и обратный переходы могут совершаться многократно.

Как правило, используются метафосфатные стекла, активированные серебром. Нижний предел дозы определяется фоновым свечением стекла и равен 1-10мГр. Удаётся снизить эту величину до 10 мкГр путем облучения импульсным лазером и измерением люминесценции в наносекундном диапазоне. Верхний предел близок к 10 Гр., а при индивидуальной градуировке до 100 Гр. Недостаток этих дозиметров - проявление эффекта не сразу, а по истечении определенного времени (суток). Имеется существенная энергетическая зависимость чувствительности (необходимы фильтры). Достоинства - незначительный разброс параметров, малый фединг, прочность, устойчивость к внешним воздействиям, возможность повторного снятия показаний.

Экзоэмиссионные *дозиметры* работают на принципе термостимулированной эмиссии электронов из образца, подвергнувшегося облучению. Для эмиссии линейно увеличивают температуру до 600-650 °С и выдерживают на этом уровне. Для регистрации излучения дозиметры помещают внутрь газоразрядного счетчика (Гейгера или пропорционального), могут также применяться открытые ФЭУ. Диапазон доз - 1-10мкГр — 10 Гр. Имеют преимущество при измерении доз, поглощенных в тонком слое (поток  $\alpha$  и  $\beta$ -излучений).

Электретные дозиметры получили распространение в связи с появлением полимерных электретов с большой плотностью зарядов и высокой устойчивостью во времени. Электреты используют в ионизационных камерах, содержащих электрет у одного из электродов. Ионизация газа в объеме камеры приводит к изменению поверхностного заряда электрета пропорционально дозе облучения. Нижняя граница дозы облучения  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  Гр; верхняя 1- $10^2$ Гр. Могут применяться для дозиметрии нейтронов, в т.ч. быстрых. Устойчивы к температуре и влажности, имеют малые габариты и массу, практически отсутствует фединг.

Трековые детекторы - тонкие пластины различных веществ (слода, стекло, пленки из пластика). Основаны на регистрации числа треков, образуемых продуктами деления. Наиболее распространен метод счета с помощью оптического микроскопа, хотя разрабатываются средства автоматизации.

Применяют методы, основанные на изменении свойств р-п переходов под воздействием излучения, подсчете числа пробоев конденсатора. Образование свободных радикалов под воздействием нейтронов может быть определено резонансными методами. Существуют химические дозиметры, основанные на разрушении или образовании красителей. Считаются перспективными биологические методы с исследованиями на клеточном уровне (повреждение хромосом и т.д.)

## 8.5 Черенковские счетчики

Излучение Вавилова-Черенкова возникает при движении заряженной частицы в среде со скоростью, превышающей скорость света. Обнаружено в 1934 г. П.А. Черенковым. Наиболее характерная особенность – угол, под которым происходит излучение. Угол связан со скоростью частицы и коэффициентом преломления соотношением:  $\cos \varphi = c/vn$ , где  $v$  - скорость частицы,  $n$  – коэффициент преломления.

Различаются пороговые счетчики, дифференциальные и полного поглощения. Основные характеристики – эффективность регистрации и разрешающая способность по скорости. Пороговый счетчик регистрирует все частицы со скоростью выше пороговой, дифференциальный – частицы со скоростями в некотором интервале. Счетчик полного поглощения предназначен для регистрации электронов и гамма-квантов и содержит блок

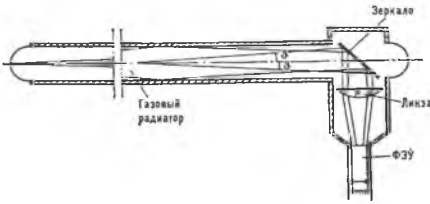


Рисунок 63.  
Схема газового порогового  
черенковского счетчика

радиаторов значительной толщины, в котором частица образует электронно-фотонную лавину и теряет всю свою энергию.

Для регистрации частиц с относительно небольшой скоростью используются радиаторы из органического стекла, свинцового стекла и воды. Длина черенковского счетчика может достигать

10 м.

## 9 УСТРОЙСТВА РЕГИСТРАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ В ДОЗИМЕТРИИ

### 9.1 Закон Пуассона

Пусть счетчик облучается потоком независимо следующих друг за другом частиц, например потоком космических лучей. Тогда попадание той или иной частицы в счетчик есть случайное событие. Какова вероятность  $p_k(t)$ , что за время  $t$  в счетчик попадет  $k$  частиц? Пусть вероятность осуществления одного акта (попадания) в течение бесконечно малого интервала времени  $dt$  пропорциональна  $dt$ . Для того, чтобы в течение  $dt$  произошло два акта, необходимо, чтобы после первого акта в течение оставшегося времени произошел еще один акт. Вероятность каждого события есть бесконечно малая первого порядка относительно  $dt$ . Их произведение, таким образом, есть бесконечно малая второго порядка, и можно пренебречь такой вероятностью. Тогда имеем:

$$p_1(t) = ndt$$

$$p_0(t) = 1 - ndt$$

Вероятность того, что в течение интервала  $t$  не произойдет ни одного акта равна  $p_0(t)$ , тогда вероятность того, что в интервале  $t + dt$  не произойдет ни одного акта равна:

$$p_0(t + dt) = p_0(t)(1 - ndt)$$

$$\frac{dp_0}{dt} + np_0 = 0$$

При учете очевидного начального условия  $p_0(0) = 1$ , получим  $p_0 = e^{-nt}$ .

Для того, чтобы в интервале  $t + dt$  произошло  $k$  актов, необходимо, чтобы в интервале  $t$  произошел  $k-1$  акт, а в интервале  $dt$  — 1 акт. Иначе:

$$p_k(t + dt) = p_k(t)(1 - ndt) + p_{k-1}(t)ndt$$

$$p_k(t + dt) = p_k(t) + \frac{dp_k(t)}{dt} dt$$

Решая эту систему, получим:

$$p_k(t) = \frac{(nt)^k}{k!} e^{-nt}$$

Это распределение и называется распределением Пуассона. Распределение Пуассона имеет единственный параметр  $n$ . Для случая переменной интенсивности можно получить:

$$p_k(t) = \frac{\left[ \int_0^t n(\zeta) d\zeta \right]^k}{k!} e^{-\int_0^t n(\zeta) d\zeta}$$

Для больших  $nt$  справедливо следующее приближение — при разбиении интервала  $t$  на несколько меньших, в которых осуществляется в среднем несколько актов, получим, что результирующая величина равна сумме числа актов в этих интервалах, независимых между собой, и, по теореме Ляпунова (ЦПТ) распределена по закону Гаусса.

Сумма двух величин, распределенных по закону Пуассона, распределена также по закону Пуассона. Закон Пуассона легко экстраполировать на большее число измерений (поверхностная и объемная плотность событий), например, для распределения следов радиоактивного распада в эмульсии.

Закон Пуассона позволяет получить распределение длительности интервала между двумя последовательными событиями. Ближайший отсчет произойдет в интервале  $t + dt$ , если в течение  $t$  не было ни одного отсчета, а в течение  $dt$  произошел единственный отсчет. Тогда

$$p(t)dt = e^{-nt}ndt$$

$$p(t) = ne^{-nt}$$

Среднее значение интервала равно  $\bar{t} = \frac{1}{n}$ .

Одна из распространенных задач дозиметрии состоит в определении интенсивности источника излучения на основании эксперимента, результат которого заключается в том, что за время  $t$  произошло  $k$  отсчетов. Теоретические выкладки для условий “хорошей статистики” дают следующий результат:  $\bar{n} = \frac{k+1}{t}$  - среднее значение;  $\delta_n = \frac{1}{\sqrt{k+1}}$  - относительная флуктуация. Очевидно, точность тем выше, чем больше  $k$ .

При наличии фона задача усложняется: если величина фона известна, например, из априорных экспериментов, то интенсивность эффекта можно было бы определить по формуле  $n_0 = n - n_\phi$ . Однако такой подход справедлив для “хорошей статистики”, коли-

чественно это выражается формулой:  $\delta_{n_0}^2 = \frac{\frac{n}{t}}{(n - n_\phi)^2}$ . Очевидно, что при малой величине

интенсивности исследуемого эффекта относительно фона время измерения может стать большим. Если величина фона неизвестна заранее, то ее необходимо определить экспериментально (без влияния самого эффекта). Тогда, в условиях “хорошей статистики”, справедливо:

$$\bar{n}_0 = \frac{k}{t} - \frac{k_\phi}{t_\phi}; \delta_{n_0} = \frac{\sqrt{\frac{k}{t^2} + \frac{k_\phi}{t_\phi^2}}}{\frac{k}{t} - \frac{k_\phi}{t_\phi}}$$

При определении отношения двух интенсивностей можно воспользоваться формулой:  $\bar{x} = \frac{k_1 t_2}{k_2 t_1}$ , при этом оптимальные интервалы времени можно определить по формуле:

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{n_2}{n_1}}$$

## 9.2 Счетчики частиц с мертвым временем

“Мертвым временем” называется интервал времени, в течение которого счетчик частиц невосприимчив к входному воздействию /3/. Мертвое время присуще различным элементам аналитических приборов, включая и сам счетчик. Наличие мертвого времени приводит к появлению статистической зависимости между соседними зарегистрирован-

ными отсчетами. Соседние события можно считать независимыми, только если выполнены условия  $t \gg \tau$ ;  $t \gg \frac{1}{n}$ , где  $\tau$  - величина мертвого времени.

### 9.2.1 Счетчики с мертвым временем продлевающегося типа

В этом случае, если в течение  $\tau$  происходит попадание частицы, то оно не приводит к регистрации отсчета, а мертвое время удлинится (отсчет  $\tau$  начинается заново). Иначе говоря, счетчик фиксирует очередной отсчет только при условии, что до него в течение  $\tau$  не было ни одного попадания. Обозначив  $m$  - регистрируемую интенсивность, получим:  $m dt = e^{-nt} ndt$ , откуда имеем:

$$m = ne^{-nt}.$$

График этого выражения имеет ярко выраженный максимум, и одному значению измеренной интенсивности соответствует два значения реальной интенсивности источника. Различить их возможно, например, исследуя знак производной в точке измерения.

### 9.2.2 Счетчики с мертвым временем непродлевающегося типа

Этот вид мертвого времени типичен, например, для газоразрядных счетчиков Гейгера-Мюллера. Мертвое время этого типа не продлевается при попадании в течение  $\tau$ . Таким образом, в течение времени происходит  $N=nt$  попаданий, из которых регистрируется  $M=mt$ . Отсюда очевидно выражение для регистрируемой концентрации:  $m = \frac{n}{1+n\tau}$

Функция  $m(n)$  монотонна и стремится к  $m_{\max}=1/\tau$ .

При малых интенсивностях оба типа мертвого времени дают одно и то же выражение для  $m$ :

$$m = n(1 - n\tau)$$

Интересна комбинация различных типов мертвого времени, например, счетчик Гейгера-Мюллера может быть подключен к тиратрону с непродлевающимся мертвым временем, который в свою очередь, подключен к регистратору с мертвым временем продлевающегося типа. Очевидно, что мертвое время какого-то элемента в схеме следует принимать во внимание, если оно превосходит все предыдущие.

Пусть, счетчик безынерционен, тиратрон обладает мертвым временем  $\tau_1$ , а регистратор - мертвым временем  $\tau_1 + \tau_2$ . Тогда для того, чтобы в течение  $dt$  произошла регистрация отсчета, необходимо и достаточно:

- в течение предшествующего  $\tau_2$  не было попаданий;
- в течение  $dt$  произошло одно попадание;
- в течение  $\tau_1$ , перед  $\tau_2$  не было срабатываний тиратрона.

Достаточность того, чтобы не было именно срабатываний тиратрона, а не вообще попаданий обусловлена непродлевающимся характером мертвого времени тиратрона. Тогда справедливо:

$$m dt = ndt \cdot e^{-n\tau_2} \cdot \left(1 - \frac{n\tau_1}{1+n\tau_1}\right)$$

$$m = \frac{ne^{-n\tau_2}}{1+n\tau_1}$$

Интересно распределение отсчетов по кратности в случае продлевающегося мертвого времени. Особенный интерес это представляет при рассмотрении фотоэлектрических счетчиков частиц (диагностика чистоты жидкости). Очевидно, вероятность двукратного отсчета определяется выражением:

$$p_2 = e^{-nr} \cdot (1 - e^{-nr}) \cdot e^{-nr}.$$

Легко экстраполировать эту формулу на случаи больших кратностей. Суммируя это выражение по  $k$ , получим величину  $e^{-nr}$ , что соответствует предыдущим результатам. Рассматривая попадания, являющиеся отсчетами какого-либо порядка, получим вероятность того, что данный отсчет является  $k$ -кратным, равна:  $q_k = e^{-nr} \cdot (1 - e^{-nr})^k$ .

## 10 АНАЛИЗАТОРЫ ВОЗДУШНОЙ МИКРОФЛОРЫ

### 10.1 Приборы для осаждения воздушной микрофлоры

Приборы и устройства для анализа воздушной микрофлоры должны обеспечивать эффективное улавливание бактерий, вирусов и риккетсий из воздушной среды, сохранение жизнеспособности максимального числа клеток и простоту операций [7].

Первая часть задачи, таким образом, - сбор микроорганизмов из окружающего воздуха. Получение количественных характеристик обеспечивается аспирационными методами, включающими инерционное осаждение на плотные питательные среды, электро- и термопреципитацию, аспирацию через жидкие среды и фильтрацию.

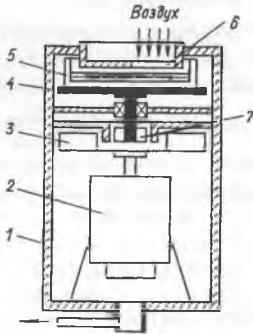
Приборы, основанные на инерционном осаждении обладают двумя важными достоинствами: бактерии улавливаются с высокой эффективностью и за сравнительно короткое время; посев производится на месте

и в момент отбора пробы, что уменьшает ошибки анализа. К недостаткам этих методов относится то, что на месте посева одной бактерии вырастает целая колония, что увеличивает ошибку анализа, также трудно выделить вирусы или риккетсии.

Наибольшее распространение получили: шелевой аппарат Ю.А.Кротова (рис. 64) и каскадный импактор Андерсена (рис.65).

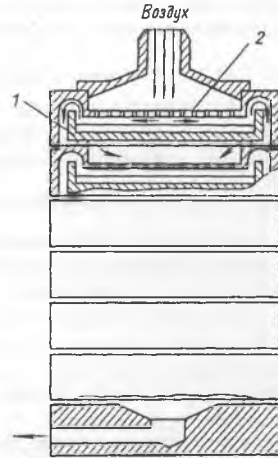
В аппарате Кротова при вращении вентилятора воздух засасывается через шель в верхней крышке, расположенной в 2-3 мм от поверхности питательной среды. Микробные клетки ударяются о влажную поверхность питательной среды и остаются на ней. В результате вращения чашки Петри происходит равномерный посев бактерий на поверхность питательной среды.

Импактор Андерсена состоит из нескольких ступеней, в каждой из которых помещена чашка Пети с питательной средой. В верхнем каскаде отверстия в крышке самые крупные, в каждом последующем - все меньше и меньше. При аспирации поток воздуха, попадаю-



1 - цилиндрический корпус; 2 - электродвигатель; 3 - центробежный вентилятор; 4 - вращающийся столик; 5 - чашка Петри; 6 - шель; 7 - крыльчатка.

Рисунок 64. Схема аппарата Ю.А. Кротова



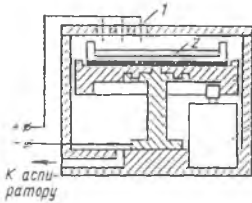
К аспиратору

1 - чашка Петри; 2 - отверстия в пластинке  
Рисунок 65. Схема каскадного импактора Андерсена



щий на верхнюю чашку, обладает наименьшей скоростью, а поступающий на нижнюю чашку — наибольшей. На верхней чашке улавливаются наиболее крупные частицы, а до нижней доходит тонокодисперсная фракция. Прибор Андерсена позволяет дифференцировать частицы по размерам и вести анализ видового состава.

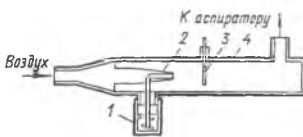
Электропреципитация основана на притяжении предварительно заряженных частиц биоаэрозоля к поверхности питательной среды в электростатическом поле. Зарядка частиц осуществляется в поле униполярного коронного разряда.



1 — электроды; 2 — чашка Петри; 3 — вращающийся стол; 4 — электродвигатель  
Рисунок 66. Схема электропреципитатора Махалы

низмы осаждаются в жидкости.

Диспергатор предполагает распыление жидкости потоком проходящего воздуха и улавливание на каплях жидкости взвешенных частиц и капель биоаэрозоля.



1 — приемник, 2 — сопло, 3 — стеклянная лопаточка, 4 — корпус  
Рисунок 67. Диспергирующий бактериоуловитель Речменского

бывает к поверхности дна корпуса прибора частицы и капли аэрозоля. Кроме этого, частицы задерживаются и при прохождении пузырьков воздуха через слой улавливающей жидкости. Исследуемый воздух просасывается через узкое капиллярное отверстие со скоростью, близкой к скорости звука, чем достигается высокая эффективность инерционного осаждения. К недостаткам можно отнести гибель значительной части вегетативных форм микроорганизмов при ударе о дно прибора.

Для бактериологического исследования воздуха применяются стерилизованные и высушенные мембранные фильтры №2, 3, 4. Мембранные фильтры могут быть также использованы для бактериологического анализа воды. Кроме этого используются фильтры на основе ткани Петрянова, например, гидрофильные фильтры АФА-БА-3. В микробиологии применяют растворимые фильтры из желатиновой пены и других материалов. После анализа пробы воздуха их растворяют в определенном объеме стерильной воды.

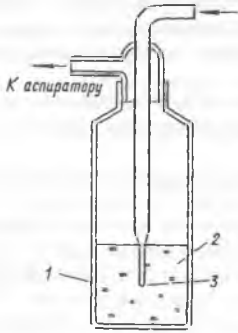
Способы осаждения в жидкие среды характеризуются следующими свойствами: агрегаты биоаэрозоля при взятии проб разобщаются, и, если они содержали по несколько микроорганизмов, ошибка анализа уменьшается; жидкая проба может быть подвергнута исследованию на наличие вирусов и риккетсий.

Устройства позволяют осуществлять аспирацию больших объемов воздуха через малые объемы жидкой среды. Недостаток — меньшая скорость отбора проб, чем в случае осаждения на твердые среды.

К устройствам осаждения в жидкие среды относятся барботеры, диспергаторы и импинджеры. Барботер представляет собой стеклянный цилиндр, в который введены две трубки, одна из которых погружена в жидкость, а через другую подключается вакуумный насос. Воздух проходит через трубку, погруженную в жидкость, дробится на мелкие пузырьки специальной насадкой, а микроорга-

низмы осаждаются в жидкости. В устройстве на рис. 67 имеется приемник, куда наливают жидкую улавливающую среду, которая засасывается потоком воздуха и диспергируется на мелкие капли, которые ударяются о препятствие и дробятся на еще более мелкие капли, образующие облако. На поверхности этих капель адсорбируются частицы, затем капли оседают на стенки прибора и стекают в уловитель. Диспергирующие уловители особенно чувствительны к патогенной микрофлоре закрытых помещений.

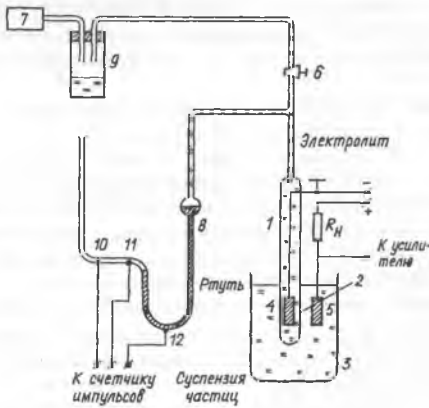
В импинджерах механизм улавливания основан на принципе инерционного осаждения частиц струей воздуха, которая с большой скоростью при-



1 – дно корпуса, 2 – слоулавливающей жидкости, 3 сопло  
Рисунок 68. Схема импиджера

## 10.2 Кондуктометрические счетчики

Кондуктометрический анализ воздушной микрофлоры предполагает осаждение ее в проводящую среду (электролит) и основано на регистрации изменений электропроводности улавливающей жидкости в зависимости от концентраций в ней биологических объектов.



1 – сосуд с электролитом, 2 – микроотверстие, 3 – стакан, 4, 5 – электроды, 6 – кран, 7 – источник разрежения, 8 – расширитель, 9 – сливная емкость, 10-12 – контакты

Рисунок 69. Схема кондуктометрического счетчика

Кондуктометрические счетчики впервые предложены Коултером в 1953 г. Принцип действия состоит в следующем. В стенке стеклянного сосуда I сделано микроотверстие. Сосуд, заполненный электролитом, опускают в стакан с суспензией исследуемой микрофлоры. От источника постоянного напряжения через нагрузку, электроды и микроотверстие пропускают ток. При открытом кране источник разрежения поднимает ртуть в правом колене U-образной трубки. Выведенный из равновесия столбик ртути стремится вернуться в равновесие, благодаря чему при закрытом кране исследуемая суспензия засасывается из стакана в сосуд. Каждая частица, проходя через микроотверстие, изменяет сопротивление между электродами, что приводит к появлению на нагрузке импульса, параметры которого связаны с геометрическими

и электрическими характеристиками частицы. Изменение сопротивления описывается выражением:

$$\Delta R = \frac{4\rho_0}{\pi D^4} \frac{d^3}{1.5/(1 - \rho_0/\rho) - d^2/aD^2}$$

где  $d$  и  $D$  – диаметры частиц и отверстия,  $\rho$  и  $\rho_0$  – удельные сопротивления частицы и электролита,  $a$  – коэффициент, зависящий от размеров частицы.

$\Delta R$  - максимально при  $\rho_0 = \rho / 2$ , что, однако, трудно реализуемо, обычно стремятся выбрать электролит с малым удельным сопротивлением. Диаметр микроотверстия выбирают исходя из условия  $D = (7 - 12)d$ , что обеспечивает при невысоком коэффициенте вариации размеров частиц оптимальный режим счетчика.

Следует отметить, что описываемый метод не является специфичным по отношению к объектам биологической природы, что может затруднять анализ суспензий, содержащих частицы разной природы.

Метод обладает высокой скоростью счета, что делает возможным использовать его как метод экспресс-анализа.

### 10.3 Оптические методы и устройства для анализа суспензий микроорганизмов

Основными методами оптического анализа микробных суспензий являются рефрактометрия, абсорбционный анализ группа флуоресцентных методов. В эту группу входят методы флуоресценции микроорганизмов, флуорохромирования, иммунофлуоресценция.

С помощью микробиологической рефрактометрии можно определить объемную концентрацию микробных клеток, плотность бактерий, дифференциацию живых и мертвых клеток.

Абсорбция света клетками обусловлена присутствием в них органических соединений, структура молекул которых включает  $\pi$ -связи, как, например, гетероциклические сопряженные системы. Такими веществами являются нуклеиновые кислоты и циклические аминокислоты, имеющие максимум спектра поглощения в УФ – области (240-320 нм).

УФ – поглощение белков определяют тирозин и триптофан, имеющий две полосы поглощения в области 220 и 280 нм.

Концентрация указанных веществ в клетках составляет единицы процентов, что ограничивает применимость описываемого метода.

Наиболее перспективны флуоресцентные методы анализа, которые позволяют: определять концентрацию микроорганизмов в суспензии; дифференцировать разнородные по Граму живые и мертвые микроорганизмы; анализировать распределение частиц по размерам и определять видовой состав суспендированных организмов.

Собственная флуоресценция белков обусловлена тирозином и триптофаном, причем максимум спектра флуоресценции приходится на 354 нм при возбуждении излучением длиной волны 170-290 нм. У тирозина квантовый выход значительно ниже чем у триптофана. Низкий квантовый выход и низкое содержание в микроорганизмах тирозина и триптофана требуют использовать мощные источники УФ излучения, что усложняет и удорожает аппаратуру.

Метод флуорохромирования основан на окрашивании клеток суспензии флуоресцирующими красителями – флуорохромами с целью увеличения интенсивности флуоресценции находящихся в ней клеток. Для мембранологических исследований синтезировано несколько десятков флуорохромоов, растворимых в водной среде. Наиболее популярны АНС (1-анилин-8-нафталин-сульфонат) и ТНС (2-толуидинонафталин-6-сульфонат). Отличительной их особенностью является тот факт, что в воде они практически не флуоресцируют (квантовый выход порядка 0.0032), зато при связывании с белками квантовый выход составляет 0.75-0.92. Кроме этого, происходит сдвиг максимума спектра с 510 нм в воде до 480-464 нм в связанном состоянии.

Метод иммунофлуоресценции или флуоресцирующих антител (МФА) связан с люминесцентным вариантом реакции антиген-антитело, происходящей при соединении антигенов с однозначно соответствующими им специфическими антителами. мечеными флуорохромами.

На рис. 70 приводится схема проточного микрофлуориметра, позволяющего вести анализ одноклеточного потока, в котором клетки фотометрируются в растворе одна за другой. Исследуемая суспензия клеток поступает в проточную кювету 2 снизу по каналу

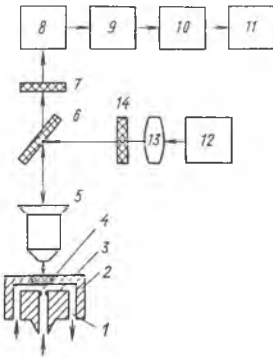


Рисунок 70. Схема проточного флуориметра

подачи пробы 3, содержащему в верхней части микроотверстие 4. перемещение исследуемого материала обеспечивается разрежением, создаваемым смывной жидкостью через канал 1. Для возбуждения флуоресценции клеток излучение от источника 12 через линзу 13, светофильтр 14, отраженное от дихроичного зеркала 6, фокусируется микрообъективом 5 на выходное отверстие канала 3. Импульс флуоресценции от проходящей клетки передается микрообъективом через светофильтр 7 на фотоприемник 8. Электрический импульс, амплитуда которого обусловлена интенсивностью импульса флуоресценции, через усилитель 9 подается на анализатор импульсов 10 и счетчик 11.

Точность счета определяется вероятностью одновременного поступления двух и более клеток в микроотверстие подачи пробы.

Описываемое устройство может быть применено для анализа флуорохромированных клеток и регистрации флуоресцирующих комплексов антиген-антитело.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аш Ж. и др. Датчики измерительных систем. Кн.2. М.: Мир, 1992.-424 с.
2. Герасимов И.П. Научные основы современного мониторинга окружающей среды. - Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1975, №3, с. 13-25.
3. Гольданский В.И., Куценко А.В., Подгорецкий М.И. Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц. - М.:ГИФМЛ, 1959. - 411с.
4. Гордов А.Н. и др. Основы температурных измерений. - М.:Энергоатомиздат, 1992. - 304 с.
5. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. Л.: Гидрометеоиздат. 1979. - 375 с.
6. Охрана окружающей природной среды: Постатейный комментарий к Закону России. М.:Республика, 1993. - 224с.
7. Приборы контроля окружающей среды /п.р. В.Е.Манойлова – М.:Атомиздат, 1980. – 213с.
8. Фарзана Н.Г. и др. Автоматические детекторы газов и жидкостей. М.:Энергоатомиздат. 1983. - 96 с.

*Учебное издание*

*Кудрявцев И.А., Логвинов Л.М., Фадеев В.В.*

**РАЗРАБОТКА И ПРОЕКТИРОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ И  
ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ**

*Учебное пособие*

Самарский государственный аэрокосмический ун-т  
им. Академика С.П. Королева  
443086, Самара, Московское шоссе, 34