

УДК 543.27.08

## ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ ГАЗОАНАЛІЗАТОР ДІОКСИДУ СІРКИ (SO<sub>2</sub>) В АТМОСФЕРНОМУ ПОВІТРІ

© Міхєєва І. Л., 2002

Український НДІ аналітичного приладобудування АТ "Украналіт", м. Київ

*Викладені особливості методу ультрафіолетової (УФ) молекулярної флуоресценції для аналізу SO<sub>2</sub> в атмосферному повітрі. Описано особливості роботи та технічні характеристики флуоресцентного газоаналізатора (ГА) діоксиду сірки (мод.667ФФ 05). Проведено аналіз і дані рекомендації з вибору області збудження і реєстрації флуоресцентного випромінювання з урахуванням впливу невимірних компонентів.*

Діоксид сірки SO<sub>2</sub> - високотоксичний забруднювач атмосферного повітря. Основними джерелами викидів SO<sub>2</sub> є підприємства вугільної промисловості, теплоелектростанції, котельні установки, підприємства промисловості будівельних матеріалів, автотранспорт, що працює на дизельному паливі.

За діючими в країнах СНД санітарними нормами середньодобова гранично допустима концентрація (ГДК<sub>сд</sub>) цього газу в атмосферному повітрі знаходиться на рівні ультрамікроконцентрацій і складає 0,05 мг/м<sup>3</sup>, а максимально разова (ГДК<sub>м.р.</sub>) – 0,5 мг/м<sup>3</sup> [1].

Для безперервного виміру концентрацій різних забруднювачів атмосферного повітря розробляються автоматичні газоаналізатори, які працюють на різних фізичних методах.

Метод, покладений в основу роботи ГА для контролю забруднення атмосферного повітря діоксидом сірки повинний мати дуже високу чутливість і вибірковість, а також дозволяти здійснювати безупинний аналіз без спеціального добору і підготовки проби.

Для виміру концентрації SO<sub>2</sub> в атмосферному повітрі використовується метод ультрафіолетової (УФ) молекулярної флуоресценції, який має усі перераховані властивості. Цей метод заснований на збудженні молекул SO<sub>2</sub> УФ випромінюванням з наступною реєстрацією інтенсивності флуоресцентного випромінювання, що виникає при переході молекул зі збудженого стану в основний: SO<sub>2</sub> + hν = SO<sub>2</sub>\*; SO<sub>2</sub>\* → SO<sub>2</sub> + hν.

Інтенсивність флуоресцентного випромінювання Φ<sub>фл</sub> залежить від кількості поглиненого збуджуючого випромінювання Φ<sub>н</sub> і для мікроконцентрацій описується формулою [2]:

$$\Phi_{\text{фл}} = \left( 2,3 \Phi_n B_k k l \frac{\lambda_n}{\lambda_{\text{фл}}} \right) x, \quad (1)$$

де B<sub>к</sub> - квантовий вихід флуоресценції аналізованого

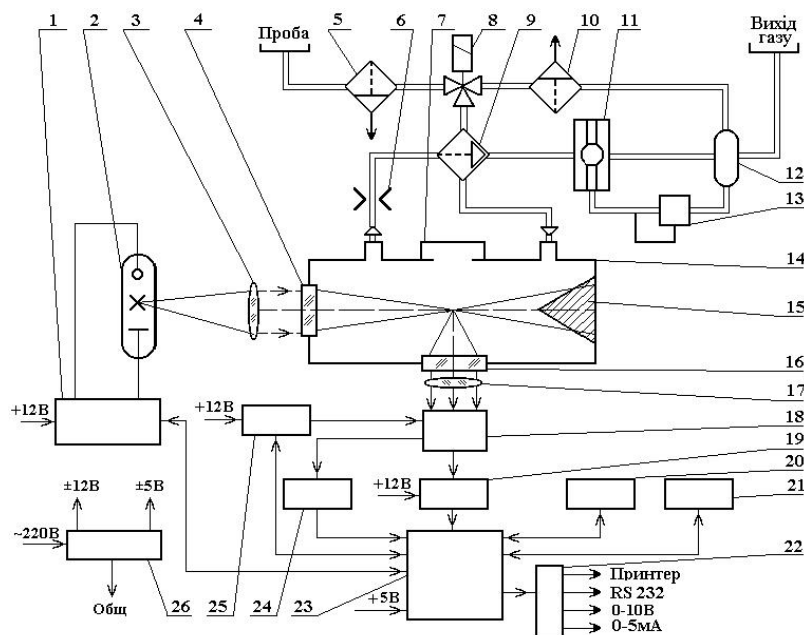
компонента; k - коефіцієнт поглинання випромінювання аналізованим компонентом; l - товщина поглинаючого шару; λ<sub>н</sub> - середнє ефективне значення довжини хвилі випромінювання, що поглинається; λ<sub>фл</sub> - середнє ефективне значення довжини хвилі флуоресцентного випромінювання; x - концентрація аналізованого компонента.

Так як всі члени виразу (1), крім x, в умовах проведення аналізу залишаються постійними, то величина Φ<sub>фл</sub> буде залежати тільки від концентрації аналізованого компонента в аналізованій суміші. Саме ця залежність використовується у флуоресцентних газоаналізаторах.

В АТ "Украналіт" понад 20 років здійснюються дослідження методу УФ молекулярної флуоресценції. На його основі розроблено декілька моделей ГА для виміру концентрації SO<sub>2</sub> в атмосферному повітрі. На рис. 1 представлена блок-схема флуоресцентного ГА мод.667ФФ 05.

Аналізоване атмосферне повітря засмоктується в газоаналізатор через пневмовихід "Проба" за допомогою компресора (поз. 11). Повітря очищається від аерозольних часток розміром більше 20 мкм у фільтрі пиловому (поз. 5), потім через клапан електромагнітний (поз. 8) та осушувач проби (поз. 9) надходить у флуоресцентну камеру (поз. 14).

Випромінювання від імпульсного УФ джерела (поз. 2) за допомогою об'єктива (поз. 3) фокусується у флуоресцентній камері. Виділення спектральної області збудження флуоресценції молекул SO<sub>2</sub> здійснюється за допомогою інтерференційного світлофільтра (поз. 4). У камері відбувається взаємодія молекул SO<sub>2</sub> з УФ - випромінюванням. Флуоресцентне випромінювання, що виникає при цьому, передається за допомогою об'єктива (поз. 17) на фотокатод ФЕП (поз. 18). Спектральна область реєстрації флуоресцентного випромінювання виділяється зі спектра флуоресценції діоксиду сірки за допомогою світлофільтра (поз. 16).



1 - плата живлення і підпалу джерела УФ- випромінювання; 2 - джерело УФ-випромінювання; 3, 17 - об'єктиви; 4, 16 - оптичні світлофільтри; 5 - фільтр пиловий; 6 - дросель пневматичний; 7, 15 - світлоуловлювачі; 8 - клапан електромагнітний; 9 - осушувач; 10 - фільтр об'ємний; 11 - побудник витрати; 12 - ресивер; 13 - стабілізатор тиску газу; 14 - камера флуоресцентна; 18 - фотоелектронний помножувач (ФЕП); 19 - плата дільника напруги і формування сигналів; 20 - клавіатура; 21 - алфавітно-цифровий індикатор (АЦІ); 22 - плата вихідних сигналів; 23 - мікропроцесорний пристрій (МПП); 24 - датчик температури; 25 - плата живлення ФЕП; 26 - блок живлення

Рис. 1. Блок-схема газоаналізатора 667ФФ 05

Світлоуловлювачі (поз. 7, 15) призначені для зменшення величини фонового сигналу, що надходить на ФЕП. Імпульсний інформаційний сигнал з ФЕП надходить на плату формування сигналу (поз. 19) і далі на МПП (поз. 24). Аналізоване повітря, пройшовши через флуоресцентну камеру, дросель пневматичний (поз. 6), зовнішню камеру осушувача, стабілізатор тиску газу (поз. 13), за допомогою побудника витрати (поз. 11) через ресивер (поз. 12) і пневмовихід "Вихід газу" викидається в атмосферу.

Стабілізоване живлення джерела випромінювання забезпечується за допомогою плати живлення і підпалу лампи (поз. 1), яка конструктивно розташована в освітлювачі. Стабілізоване живлення ФЕП забезпечується за допомогою плати живлення ФЕП (поз. 25), конструктивно розташованої в блоці ФЕП. Датчик температури (поз. 24) служить для контролю температури ФЕП і передачі інформації про неї в МПП. Автопідстроювання нуля і чутливості здійснюється при проходженні через флуоресцентну камеру нульового газу, одержуваного шляхом очищення атмосферного повітря від  $\text{SO}_2$  за допомогою фільтра об'ємного (поз. 10), який заповнений спеціальним активованим вугіллям. При розробці флуоресцентних газоаналізаторів велика увага наділяється

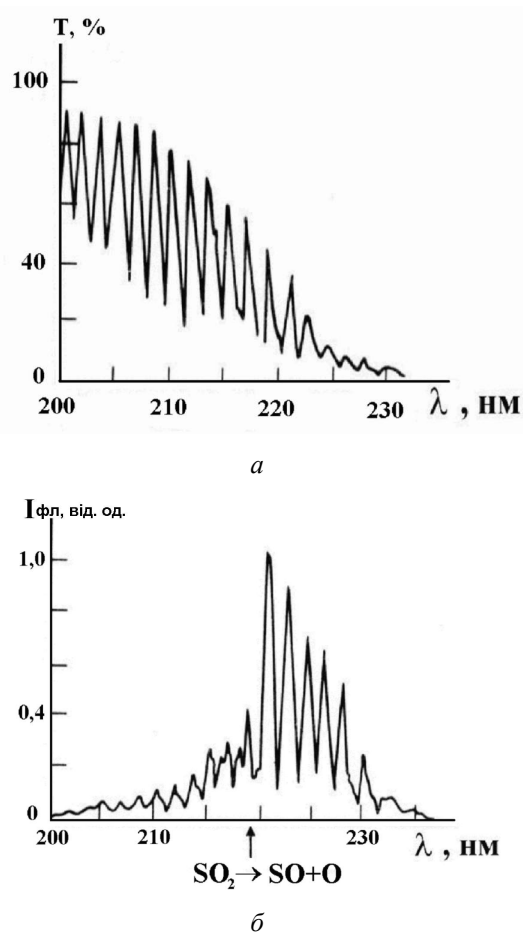
ся вибору областей збудження і реєстрації флуоресценції  $\text{SO}_2$ . Ці області визначаються спектральними властивостями  $\text{SO}_2$  та невимірюваних компонентів аналізованого середовища.

Діоксид сірки має три основні області поглинання в УФ діапазоні.

Найбільш довгохвильова (і найменш інтенсивна) система смуг у спектрі поглинання  $\text{SO}_2$  розташована в області 340...390 нм. В інтервалі довжин хвиль між 260 і 340 нм спостерігається більш інтенсивна система смуг поглинання. Третя область поглинання, інтенсивність якої значно перевищує інтенсивність двох інших областей, спостерігається від 180 до 235 нм.

Дисоціація  $\text{SO}_2$  на  $\text{SO}+\text{O}$  починається під дією випромінювання з  $\lambda < 219$  нм. При довжині хвилі більше 219 нм випромінювання викликає сильну флуоресценцію  $\text{SO}_2$ . В області спектра поглинання 180...220 нм флуоресценція і дисоціація "конкурують" між собою.

На рис. 2 наведений спектр поглинання  $\text{SO}_2$  у спектральному діапазоні 200...230 нм, а також залежність інтенсивності флуоресцентного випромінювання від довжини хвилі випромінювання збудження (спектр збудження) [3].



а) - спектр поглинання  $SO_2$ ;  $T$  – поглинання випромінювання;  $\lambda$  - довжина хвилі поглинання; б) - спектр збудження флуоресценції  $SO_2$ ;  $\lambda$  - довжина хвилі збудження;  $I_{фл}$  – інтенсивність флуоресцентного випромінювання

Рис. 2. Спектр поглинання  $SO_2$  у спектральному діапазоні 200...230 нм

Різке зменшення виходу флуоресценції поблизу 219 нм показує, що відбувається дисоціація. Час життя флуоресценції залежить від довжини хвилі збудження. При довжинах хвиль менших за 220 нм час життя зменшується від 40 нс (220 нм) до 8 нс (215 нм), що також говорить про наявність дисоціації.

Дослідження, які проведені різними авторами [3, 4], показали, що для збудження флуоресценції  $SO_2$  в атмосферному повітрі найефективніше використання спектральної області 200...235 нм. У цій області значно менше впливають на інтенсивність флуоресценції кисень, азот, аргон,  $CO_2$  та інші компоненти атмосферного повітря.

Однак варто відмітити, що в цій області мають смуги поглинання багато газових забруднювачів атмосферного повітря, наприклад: оксид азоту (NO),

сірководень ( $H_2S$ ), багато вуглеводнів [3].

З метою оптимального вибору спектральних областей збудження і реєстрації флуоресценції  $SO_2$  нами були проведені експериментальні дослідження спектрів збудження і флуоресценції  $H_2S$ , NO і ряду парів ароматичних вуглеводнів, а саме: бензолу ( $C_6H_6$ ), толуолу ( $C_6H_5CH_3$ ) і ксилолів [ $(CH_3)_2 C_6H_4$ ] у спектральній області 180...340 нм.

Результати цих досліджень представлені на рис. 3 і рис. 4.

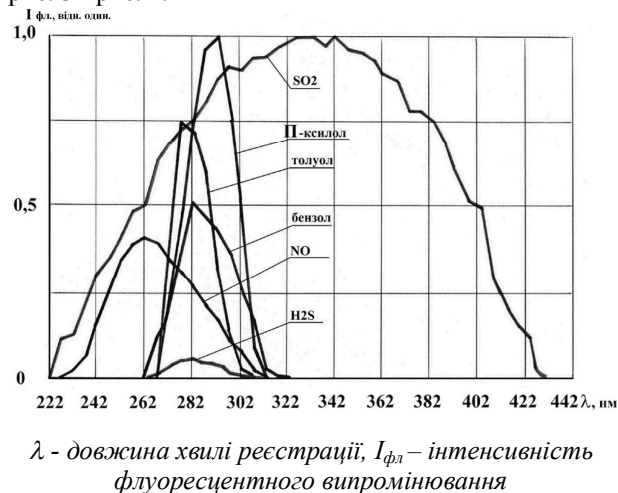


Рис. 3. Спектри флуоресценції  $SO_2$ , NO,  $H_2S$  парів бензолу, толуолу, ксилолів

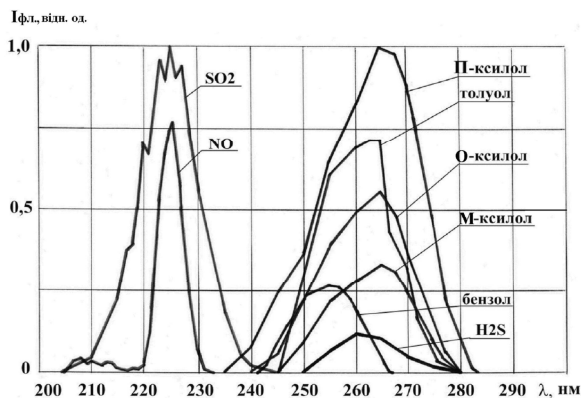


Рис. 4. Спектри збудження флуоресценції  $SO_2$ , NO,  $H_2S$ , парів бензолу, толуолу, ксилолів

Спектри збудження і флуоресценції  $SO_2$ , NO та вуглеводнів отримані для їх суміші в повітрі. Спектри збудження і флуоресценції  $H_2S$  отримані для суміші сірководню в азоті. Флуоресценція  $H_2S$  у повітрі не спостерігалася. Варто припустити, що флуоресценція  $H_2S$  піддана сильному гасінню киснем повітря.

Аналізуючи спектри флуоресценції  $SO_2$ , NO,  $H_2S$ , бензолу, толуолу і П-ксилолу (рис. 3) можна побачити, що вони перекриваються в спектральній

області приблизно до 310 нм. Флуоресценція SO<sub>2</sub> простирається до 420 нм. Спектральна область від 320 до 420 нм вільна від впливу NO, H<sub>2</sub>S і досліджених ароматичних вуглеводнів.

Аналізуючи спектри збудження флуоресценції цих же газів (рис. 4) бачимо, що спектри збудження NO і SO<sub>2</sub> лежать в одній спектральній області 200-240 нм, а область збудження досліджених ароматичних вуглеводнів і H<sub>2</sub>S зсунута в бік більших довжин хвиль.

Проведений аналіз показує, що при вимірюванні концентрації SO<sub>2</sub> в атмосферному повітрі основними інтерферуючими компонентами можуть бути NO та ароматичні вуглеводні.

В ГА мод. 667ФФ 05 збудження флуоресценції здійснюється в спектральному діапазоні 215...235 нм з  $\lambda_{\max}=225\pm 2$  нм, а реєстрація в спектральному діапазоні 300...360 нм.

Для збудження флуоресценції SO<sub>2</sub> в ГА використовується імпульсна ксенонова лампа типу СШ20-1, яка працює з частотою 2 Гц.

ГА виконаний на базі спеціалізованого МПП, ядром якого є однокристальний мікроконтролер АТmega103. Програма роботи ГА повністю записана у внутрішньому flash-ППЗП, а стек і змінний стан системи – у внутрішньому ОЗП мікроконтролера. При цьому МПП найменше зазнає впливу електромагнітних полів. В ГА застосовано апаратний сторожовий таймер (watch dog), що забезпечує автома-

тичний перезапуск системи після збою.

Особливий підхід до розробки програмного забезпечення, так зване “програмування кероване подіями”, зробив програму нечутливою до перезапуску процесора в будь-який момент часу.

Крім цього, надійність і безвідмовність роботи електронного модуля в цілому досягається за рахунок застосування елементів з низьким споживанням, і відповідно, малонавантажених елементів, великого “запасу міцності” елементів силової електроніки, мінімізації числа з’єднувачів. Максимально, наскільки це можливо, використано цифрові методи обробки сигналу з огляду на їхню явну перевагу над аналоговими. Там, де без аналогових схем не обійтися, застосована найсучасніша елементна база провідних світових виробників. Схемотехніка проста, але ретельно продумана. Особливо варто підкреслити застосування АЦП інтегруючого типу (дельта-сигма) для перетворення сигналів, які повільно змінюються (температур), щоб забезпечити високу точність навіть в умовах сильних завад.

Конструктивно ГА виконаний в уніфікованому металевому корпусі. Електричне живлення ГА здійснюється від вторинного комп’ютерного джерела АТ (або АТХ), яке є дуже надійним при безперервному використанні.

В таблиці наведені технічні характеристики ГА 667ФФ 05

Таблиця 1 – Основні технічні характеристики ГА 667ФФ 05

Діапазон вимірювання, мг/м <sup>3</sup>	Абсолютна основна похибка вимірювання, мг/м <sup>3</sup>	Поріг чутливості, мг/м <sup>3</sup>	Вага, кг	Габаритні розміри, мм
0,000...1,000	$\pm(0,005+0,15C_x)$ , де C <sub>x</sub> – концентрація SO <sub>2</sub>	0,003	10,0	200×400×330

ГА має аналогові вихідні сигнали 0-5 мА, 0-10 В, 4-20 мА, а також послідовний інтерфейс RS-232 для зв'язку з персональним комп'ютером.

Спеціалізоване МПП забезпечує:

- збереження в пам'яті інформації про результати виміру з усередненням за 20 хвилин протягом попередніх 8 діб ( 72 значення в добу);

- збереження в пам'яті інформації про результати виміру чотири рази а добу ( у 01-00, 07-00, 13-00 і 19-00 годин) протягом попередніх 128 діб;

- представлення вимірювальної інформації в одиницях масової концентрації (mg/m<sup>3</sup>) і в одиницях об'ємної частки (ppm);

- тестування вузлів і блоків ГА, самоконтроль і видачу сигналу про несправність;

- автоматичне підстроювання нуля і чутливості;

- можливість роздрукування протоколу вимірів у трьох форматах (поточні, добові і місячні результати вимірів).

1. Беспмятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
2. Михеева И. Л., Стефаняк В. В., Маергойз М. Д. Построение математической модели и оценка погрешности флуоресцентного газоанализатора двуокиси серы в атмосферном воздухе. В кн.: Методы и средства обеспечения газоаналитических измерений. Сб. трудов. - УкрНИИИАП, Киев, 1983. – С. 42-52.
3. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. Мир, - 1981. – 500 с.
4. Михеева И. Л. Исследование и разработка автоматического флуоресцентного газоанализатора двуокиси серы в атмосферном воздухе. Диссертация. - М., 1981. – 275 с.