

**АВТОМАТИКА РАНЬОГО ВИЯВЛЕННЯ НАДЗВИЧАЙНИХ
СИТУАЦІЙ**

Лекція 11

**ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ТА ПРИНЦИПИ ПОБУДОВИ ЗАСОБІВ
ДЛЯ АНАЛІЗУ СКЛАДУ РЕЧОВИНИ**

Зміст лекції.

1. Вступ
- 2 Загальні відомості.
- 3 Об'ємні хімічні газоаналізатори.
- 4 Теплові газоаналізатори
 - 4.1 Термокондуктометричні газоаналізатори
 - 4.2 Термохімічні газоаналізатори
- 5 Магнітні газоаналізатори
- 6 Оптичні газоаналізатори
 - 6.1 Газоаналізатори інфрачервоного й ультрафіолетового поглинання.
 - 6.2 Фотоколориметричні газоаналізатори.
- 7 Хроматографічні газоаналізатори
- 8 Електричні газоаналізатори
 - 8.1 Вольтамперметричні газоаналізатори.
 - 8.2 Кулонометричні газоаналізатори.

Висновки

ВСТУП

Пожежна та виробнича автоматика – сукупність технічних елементів та пристроїв, що виявляють і гасять пожежу без участі людини.

Робота пристроїв пожежної і виробничої автоматики буває часто пов'язана з контролем стану технологічних параметрів, або управлінням автоматичними протипожежними системами.

Склад установок та систем пожежної та виробничої автоматики:

- системи сповіщення про пожежу і управління евакуацією;
- системи димовиделення СДВ;
- автоматичні установки пожежогасіння АУПГ;
- системи пожежної сигналізації СПС.

Зміст лекції:

1 Загальні відомості.

Засоби виміру, які застосовуються в різних галузях промисловості, наукових дослідженнях для аналізу складу газів, називаються газоаналізаторами.

Не менш важливі функції покладені на прилади газового аналізу, які працюють у системах, що забезпечують безпечне функціонування технологічних об'єктів.

Для виміру концентрації одного з компонентів газової суміші використовується та чи інша фізико-хімічна властивість цього газу, що відрізняється від властивостей інших газів.

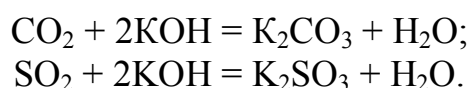
Ніж різкіше ця відмінність і чим вона специфічніше, тим вище чутливість методу і простіше здійснюється підготовка проби газу.

Переважає більшість промислових автоматичних газоаналізаторів призначено для виміру концентрації одного компонента в суміші газів.

У цьому випадку суміш газів розглядається як бінарна, у якій обумовлений компонент впливає на вимірювану фізико-хімічну властивість суміші, а інші компоненти, незалежно від їх складу і концентрації, не впливають і вважаються другим компонентом суміші.

2 Об'ємні хімічні газоаналізатори.

При визначенні змісту CO_2 , SO_2 використовується розчин лугу, при цьому протікають наступні реакції:



Для поглинання водню й окису вуглецю використовується лужний розчин напівхлористої міді. Кисень поглинається лужним розчином пірогаллола, а неграничні вуглеводні – бромною водою.

Водень і граничні вуглеводні можуть видалятися із суміші спалюванням, а окис вуглецю – каталітичним окислюванням. Погрішність розглянутого методу значною мірою визначається погрішністю виміру зміни об'єму, у зв'язку з чим початковий і залишковий обсяги проби газу повинні мати однакові температуру і тиск. Переважає більшість газоаналізаторів, заснованих на цьому принципі виміру, належать до лабораторних приладів, у яких добір проби й інших операцій виконуються вручну.

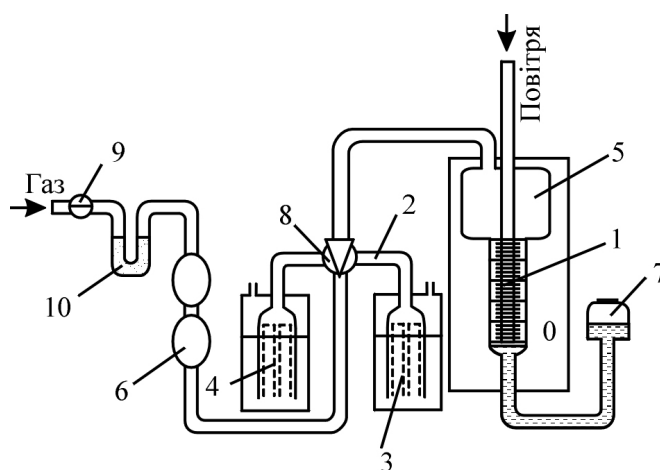


Рис. 15.1 – Схема газоаналізатора ГХП-2

Принцип дії об'ємних хімічних газоаналізаторів розглядається на прикладі газоаналізатора ГХП-2 (рис. 2.67), призначеного для виміру двох компонентів газової суміші: CO_2 і O_2 . Прилад містить у собі вимірювальну бюретку 1, з'єднану з гребінкою 2, до якої підключені дві поглинальних судини 3, 4. Судина 3 заповнена розчином їдкого калію і призначена для поглинання CO_2 , судина 4 містить лужний розчин пірогаллола для

поглинання O_2 . Оскільки останній розчин поглинає CO_2 , при проведенні аналізу спочатку визначають зміст CO_2 , а потім кисню. У середині мірної бюретки знаходиться сполучена з атмосферою трубка 5, що використовується для контролю тиску проби газу після поглинання обумовленого компонента. Мірна бюретка термостатована. Добір проби газу і прокачування його через прилад здійснюються гумовою грушею 6. При прокачуванні газу кран 8 знаходиться в положенні, показаному на рисунку, напірна судина 7 із замикаючою рідиною опущена і газ через трубку 5 виштовхується в атмосферу. При підйомі напірної судини 7 замикаюча рідина при досягненні кінця трубки 5 відтінає від атмосфери пробу газу обсягом 50 см^3 . У двох інших положеннях крана 8 проба газу в мірній бюретці 1 сполучається із судинами 3 і 4. Фільтр 10 служить для очищення газу. Як замикаюча використовується рідина, що не поглинає компоненти аналізованої газової суміші; часто застосовуються насичені розчини повареної солі або хлористого кальцію.

Для проведення аналізу здійснюється наступна послідовність операцій. При відкритому крані 9, зазначеному положенні триходового крана S і опущеній напірній судині 7 грушею 6 кілька разів забирається аналізований газ і прокачується через мірну бюретку в атмосферу. Потім при закритому крані 9 піднімається напірна судина 7 і замикаюча рідина відтінає від атмосфери пробу газу. Кран 8 переводиться в праве положення, при якому аналізована проба витісняється при підйомі напірної судини 7 рідиною з мірної бюретки в судину 3. Для поліпшення контакту газу з поглинаючими рідинами судини заповнені скляними трубками. Для повного поглинання CO_2 здійснюється чотири-п'ять прокачувань шляхом підняття й опускання напірної судини 7.

Для виміру залишкового обсягу газу із судини 3 повертають пробу в мірну бюретку, плавно опускаючи напірну судину 7. Обсяг газу фіксується в момент збігу рівня в мірній бюретці і внутрішній трубці 5. При збігу цих рівнів тиск проби газу дорівнює атмосферному. Нижня звужена частина мірної бюретки градується безпосередньо у відсотках змісту обумовленого компонента. Після фіксації змісту CO_2 у пробі кран 8 переводиться в ліве положення і замикаючою рідиною частина проби газу, що залишилася, витісняється в судину 4. Для визначення змісту O_2 далі послідовно проводяться ті ж операції, що при вимірі змісту CO_2 . Про процентний уміст O_2 судять по зміні об'єму проби газу, що залишився. У процесі виміру не можна допускати зниження рівня замикаючої рідини нижче кінця трубки 5, тому що при цьому відбувається або підсмоктування повітря, або виштовхування частини проби в атмосферу. Якщо це спостерігалось під час аналізу, то дослід необхідно повторити. Тривалість виміру концентрації двох компонентів складає 5–8 хв.

До числа достоїнств об'ємного методу виміру концентрацій газів належать: можливість виміру широкого кола компонентів газових сумішей шляхом підбора відповідних поглиначів або хімічних реакцій зв'язування; можливість аналізу багатокомпонентних газових сумішей; простота пристрою.

Недоліками методу є: низька точність аналізу (не вище 0,1–0,2% загального об'єму проби); періодичність дії; необхідність частої заміни реактивів; складність створення на цьому принципі автоматичних приладів; громіздкість приладу через велике число елементів зі скла.

3 Теплові газоаналізатори

У теплових газоаналізаторах вимір концентрації обумовленого компонента здійснюється шляхом виміру теплових властивостей газової суміші, що залежать від концентрації обумовленого компонента. Найбільш розповсюдженими приладами цього типу є газоаналізатори, засновані на вимірі теплопровідності суміші (термокондуктометричні) і теплоти, що виділяється при реакції каталітичного окислювання обумовленого компонента (термохімічні). Представники цих груп приладів, як правило, є автоматичними пристроями, які працюють у складі інформаційно-

вимірювальних і керуючих систем. Теплові газоаналізатори призначені для безупинного аналізу складу бінарних сумішей.

Таблиця 15.1 – Відносні теплопровідності газів при температурах 100 і 500 °С

Газ	100 °С	500 °С	Газ	100 °С	500 °С
Повітря	1	1	Двоокис сірки	0,38	0,53
Азот	0,98	0,97	Кисень	1,02	1,07
Водень	6,84	6,77	Аргон	0,66	0,66
Двоокис вуглецю	0,71	0,96	Гелій	5,56	5,32
Окис вуглецю	0,94	0,93	Пари води	0,78	1,16
Метан	1,45	2,13			

3.1 Термокондуктометричні газоаналізатори.

З ростом температури теплопровідність газів зростає в різному ступені, у зв'язку з чим при температурі 500°С відносна теплопровідність N₂, H₂, O₂, CO, Ar, He практично не міняється, тоді як у CO₂ близька до одиниці, а в CH₄ зростає від 1,45 до 2,13. Характер впливу температури на відносний коефіцієнт теплопровідності газів враховується при виборі температурних режимів роботи чутливих елементів газоаналізаторів.

Використання даного принципу виміру засновано на тому, що між теплопровідністю газової суміші λ , теплопровідністю λ_i і концентрацією c_i компонентів n , що входять у її состав, існує близька до лінійної залежність:

$$\lambda = \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 + \dots + \lambda_n c_n = \sum_{i=1}^n \lambda_i c_i.$$

При аналізі бінарних сумішей із сумарною концентрацією невизначуваних компонентів що мають співпадаючу теплопровідність, згідно наведеної залежності теплопровідність суміші визначається виразом:

$$\lambda = \lambda_0 c_0 + \lambda_n c_n.$$

Якщо в числі невизначуваних компонентів міститься газ, зміна концентрації якого впливає на теплопровідність суміші, то цей компонент із газової суміші повинен бути вилучений. Так, у димових газах казана, що містять в основному N₂, O₂, SO₂, CO₂, CO, H₂, водяні пари, при вимірі концентрації CO₂ повинні бути вилучені SO₂, H₂, водяні пари. Коливання концентрації інших компонентів не впливають, тому що мають близькі до азоту теплопровідності.

Для виміру теплопровідності газової суміші використовується провідник, що нагрівається струмом, поміщений у камеру, заповнену аналізованою сумішшю. Якщо тепловіддача від провідника до стінок камери в основному здійснюється в результаті теплопровідності, то має місце наступна залежність:

$$Q = 2\pi l \lambda (t_n - t_c) / \ln(D/d),$$

де Q – кількість теплоти, що віддається провідником у секунду; l , d – довжина і діаметр провідника;

D – діаметр камери;

λ – теплопровідність суміші газів;

t_n , t_c – температури провідника і стінок камери.

При сталості теплоти Q , що віддається провідником, і температури стінок камери t_c , яка залежить від температури навколишнього середовища, теплопровідність газової суміші буде однозначно визначати температуру провідника, а отже, і його опір. Як провідник використовується дріт з металу, який має високий температурний коефіцієнт електричного опору і хімічною стійкістю; частіше застосовують платину, рідше вольфрам, нікель, тантал.

Схема двох типів робочих чутливих елементів із платинового дроту представлена на рис. 2.68.

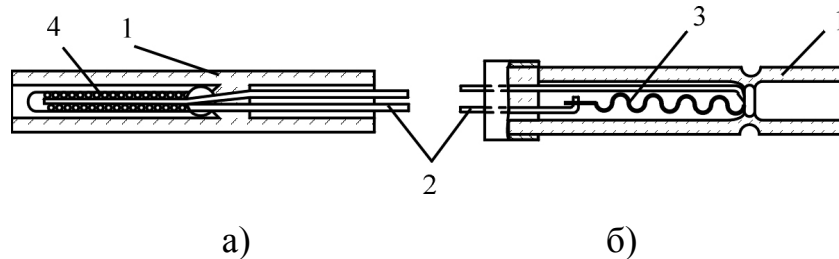


Рис. 15.2 – Устрій робочих чутливих елементів з відкритою (б) і осклованою (а) платиновою спіраллю

У скляному корпусі 1 до платинових струмоподводів 2 діаметром 0,15 мм підпаяна відкрита платинова спіраль 3 діаметром 0,02 мм (рис. 2.68, а) або осклована 4 з діаметром 0,02 мм (рис. 2.68, б). У першому випадку опір чутливого елемента складає 10 Ом, у другому 40 Ом. Чутливий елемент другого типу захищений від агресивних впливів середовища, але йому притаманна велика інерційність.

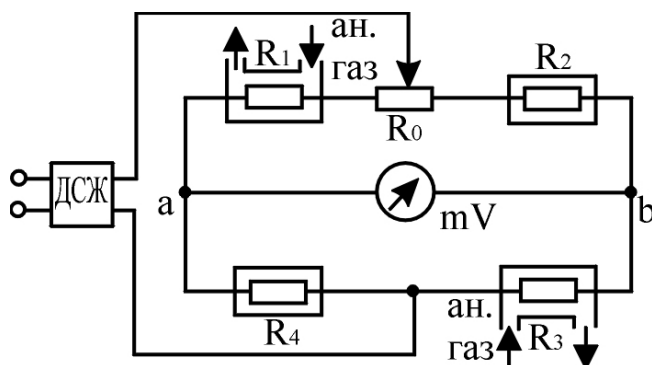


Рис. 15.3 – Вимірювальна мостова схема газоаналізатора

Для забезпечення максимальної чутливості за теплопровідністю для газів CO_2 , H_2 , а також зниження впливу тепловіддачі за рахунок випромінювання температура платинової спіралі

встановлюється $80\text{--}100^\circ\text{C}$. З метою зменшення впливу конвективного теплообміну газ до чутливого елемента подається внаслідок дифузійного обміну, що збільшує інерційність теплових газоаналізаторів.

Для виміру опору дрових чутливих елементів використовуються мостові схеми. Одна з найпростіших і розповсюджених вимірювальних схем газоаналізатора (рис. 2.69) являє собою неврівноважений міст, що живиться постійним струмом від батареї або джерела стабілізованого живлення (ДСЖ). Резистори R_1 і R_3 виконані з платинового дроту і знаходяться в камерах, заповнених аналізованим газом. Резистори R_2 і R_4 знаходяться в герметичних камерах, заповнених невизначуваними компонентами суміші або повітрям. Конструкція порівняльних чутливих елементів аналогічні конструкції робочих елементів, представлених на мал. 2.68, тільки правий кінець скляної трубки в них запаяний.

Якщо прилад, що показує, включений у вимірювальну діагональ моста ab , має безнульову шкалу, то в камерах з резисторами R_2 і R_4 знаходяться невизначувані компоненти з концентрацією обумовленого компонента, що відповідає нижній межі

виміру приладу. Вхідний у міст перемінний резистор R_0 служить для усунення початкового небалансу моста, коли резистори $R_1 - R_4$ знаходяться в камерах з однаковим складом газових сумішей.

Модифікацією розглянутої схеми є одномостові схеми, що містять одне робоче плече, плече порівняння і два постійних опори. В обох випадках мости можуть бути урівноваженими і неуврівноваженими. Розглянуті типи вимірювальних схем мають термокондуктометричні газоаналізатори типу ТКГ, ГЭД, ГЭУК, призначені для аналізу змісту H_2 , CO_2 , SO_2 , Ar , O_2 , NH_3 у топкових газах і газах виробництва аміаку, хлору, аргону, сірчаної кислоти. Час установлення показань приладів досягає 120 с, гранична погрішність виміру $\pm 5\%$ концентрації, що нормує, обумовленого компонента.

Одномостовій вимірювальній схемі притаманні недоліки, обумовлені впливом на сигнал небалансу моста коливань напруги живлення до температури навколишнього середовища. Для зниження впливу цих факторів використовуються джерела стабілізованого живлення, термостатування і більш складні вимірювальні схеми газоаналізаторів. На рис. 2.70 представлена спрощена схема газоаналізаторів по теплопровідності типу ТП. Схема включає два мости: робочий 1 і порівняння 2. Робочий міст аналогічний неуврівноваженому мосту, зображеному на рис. 2.69. Резистори R_1 і R_3 омиваються аналізованим газом, а R_2 і R_4 знаходяться в камерах порівняння. Сигнал небалансу робочого моста U_{ab} залежить від концентрації обумовленого компонента в суміші газів. Для виміру сигналу використовується компенсаційний метод виміру. Джерелом сигналу, що компенсує, служить міст порівняння 2. Обидва мости живляться перемінною напругою від одного трансформатора Тр. Резистори моста порівняння R_6, R_8 подібно R_2, R_4 знаходяться в камерах з концентрацією обумовленого компонента, що відповідає нижній межі виміру приладу, R_5 і R_7 – у камерах з концентрацією, що відповідає верхній межі. Таким чином, міст порівняння розвиває сигнал небалансу U_{bd} , дорівнює максимальному сигналу робочого моста. Останній має місце, коли в суміші аналізованого газу концентрація обумовленого компонента сягає верхнього граничного значення.

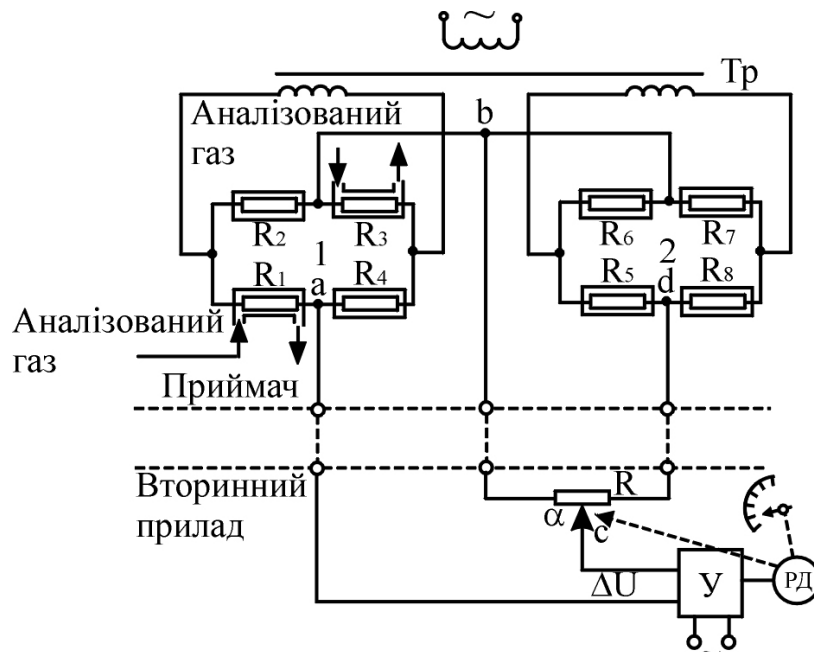


Рис. 15.4 – Схема автоматичного газоаналізатора за теплопровідністю

Для одержання сигналу компенсації використовується реохорд вторинного приладу, який підключається до вимірювальної діагоналі моста порівняння. Вторинними приладами в газоаналізаторах служать автоматичні урівноважені мости типу КСМ і КПМ.

Сигнал робочого моста компенсується часткою сигналу моста порівняння. Оскільки зовнішні фактори: температура навколишнього середовища, коливання напруги живлення – впливають на сигнали обох мостів, ця схема менш чутлива до їх змін, ніж розглянута вище.

З використанням двомостової вимірювальної схеми вітчизняною промисловістю випускаються теплові газоаналізатори типу ТП для аналізу змісту CO_2 у димових газах і складних газових сумішах, H_2 у технологічних газах і системі водневого охолодження турбогенераторів. Гранична погрішність виміру концентрації в цих приладів складає $\pm 2,5\text{--}3,0\%$, час установлення показань досягає 1–3 хв.

3.2 Термохімічні газоаналізатори.

У термохімічних газоаналізаторах концентрація обумовленого компонента вимірюється за кількістю теплоти, що виділилася при реакції каталітичного окислювання. До числа обумовлених за цим методом газів входять CO_2 , H_2 , O_2 , NH_3 , CH_4 . Термохімічні газоаналізатори розділяються на дві групи. У першій групі, яка має більш низьку чутливість, реакція окислювання відбувається на поверхні нагрітої платинової нитки, що грає роль каталізатора. Температура платинової нитки, а отже, і її опір міняються зі зміною кількості теплоти, що виділилася при окислюванні обумовленого компонента. Платинова нитка з опором R_1 включається в плече неурівноваженого моста, схема якого аналогічна представленій на рис. 2.69. До цього міста входить резистор R_2 , виконаний із платинового дроту подібно резистору R_1 , але знаходиться в камері, заповненій невизначеними компонентами газової суміші. Резистори R_3 і R_4 мають постійний опір і виконані з манганінового дроту.

За наявності обумовленого компонента в газовій суміші і його згорянні опір резистора R_1 зростає і мілівольтметр (потенціометр), включений у вимірювальну діагональ моста, покаже наявність різниці напруг, пропорційної концентрації обумовленого компонента. Мілівольтметр градується в одиницях концентрації обумовленого компонента. Час установлення показань приладів цього типу складає 1 хв при граничній погрішності, що досягає $\pm 1\%$.

Газоаналізатори першої групи в основному використовуються як індикатори і сигналізатори вибухонебезпечних концентрацій газів і виконуються в переносному варіанті, до їх числа належать сигналізатори СГГ, що вимірюють концентрацію H_2 у повітрі.

У термохімічних газоаналізаторах другої групи реакція окислювання обумовленого компонента протікає на поверхні гранульованого каталізатора, у якості якого часто використовується гопкаліт (60% двоокису марганцю і 40% окису міді). Наявність розвинутої поверхні каталізатора забезпечує можливість виміру концентрацій обумовленого компонента, що складають частки відсотка. Кількість теплоти, що виділилася при спалюванні, вимірюється платиновим термометром опору або батареєю термопар.

Газоаналізатори другого типу є більш інерційними, час установлення їх показань сягає 5 хв, гранична погрішність складає $\pm 5\text{--}7\%$.

4 Магнітні газоаналізатори

У магнітних газоаналізаторах, які належать до аналізаторів бінарних сумішей, концентрація обумовленого компонента вимірюється за зміною магнітних властивостей газової суміші. Гази за їх магнітною сприйнятливістю поділяються на парамагнітні, що втягуються в магнітне поле, і діамагнітні, що виштовхуються з нього. Найбільшу магнітну сприйнятливість має кисень, що належать до парамагнітних газів. У табл. 2.5 наведені значення відносної об'ємної магнітної сприйнятливості для газів, причому знак мінус відноситься до діамагнітних газів.

гази, крім кисню, окису і двоокису азоту, є практично немагнітними, оскільки їх об'ємна магнітна сприйнятливість на два порядки нижче, ніж кисню. Таким чином, магнітні властивості газової суміші визначаються концентрацією кисню, оскільки

NO і NO₂, які є продуктами високотемпературних окисних реакцій, зустрічаються рідко й у малих концентраціях.

Таблиця 15.2 – Відносна об'ємна магнітна сприйнятливість газів

Газ	Відносна об'ємна магнітна сприйнятливість	Газ	Відносна об'ємна магнітна сприйнятливість
Кисень O ₂	1	Водень H ₂	-0,0011
Повітря (21% O ₂)	0,211	Азот N ₂	-0,004
Окис азоту NO	0,363	Двоокис вуглецю CO ₂	-0,0057
Двоокис азоту NO ₂	0,0616	Аміак NH ₃	-0,0057
Метан CH ₄	-0,0123	Водяна пара H ₂ O	-0,004

Об'ємна магнітна сприйнятливість кисню η пов'язана з питомою магнітною сприйнятливістю χ , і щільністю ρ залежністю $\eta = \chi\rho$, оскільки $\chi = C/T$, а $\rho = PM/TR$,

$$\eta = CPM/(T^2R),$$

де C – постійна Кюрі;

P, T – абсолютний тиск і температура кисню з молекулярною масою M ;

R – газова постійна.

Таким чином, магнітна сприйнятливість кисню залежить від тиску і знижується з ростом температури пропорційно $1/T^2$.

Об'ємна магнітна сприйнятливість суміші газів визначається співвідношенням:

$$\chi_{см} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i = c_k \chi_k + (1 - c_k) \chi_n, \quad (2.4.1)$$

де c_i, χ_i – об'ємні концентрації компонентів газової суміші і їх об'ємні магнітні сприйнятливості;

c_k, χ_k – об'ємна концентрація кисню і його магнітна сприйнятливість;

χ_n – усереднена магнітна сприйнятливість невизначуваних компонентів.

Відповідно до (2.4.1), оскільки $\chi_n \ll \chi_k$, зміна об'ємної магнітної сприйнятливості газової суміші однозначно визначається концентрацією кисню за умови стабілізації температури і тиску.

Існує декілька методів виміру магнітної сприйнятливості суміші газів, найбільш розповсюджений з них пов'язаний з використанням явища термомагнітної конвекції.

Остання являє собою рух кисневмісного газу в неоднорідному магнітному і тепловому полях. Засновані на цьому ефекті газоаналізатори, що випускаються промисловістю, виконуються з одномостовою або двомостовою вимірювальними схемами.

На рис. 2.71, а представлена схема чутливого елемента, застосовуваного у вітчизняних газоаналізаторах типу МН, і розміщення його між полюсами магніту (рис. 2.71, б).

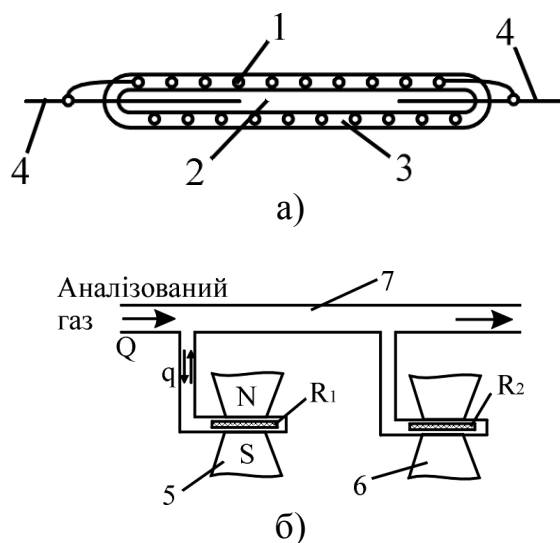


Рис. 15.5 – Схема чутливого елемента киснеміра з зовнішньою магнітною конвекцією

Чутливий елемент являє собою платиновий дріт 1 діаметром 0,02 мм, намотаний на скляний капіляр 2 і осклований з зовнішньої сторони. 3. Кінці спирали підпаяні до струмоводів 4. Зовнішній діаметр чутливого елемента складає 0,5–0,6 мм, опір резистора 40 Ом. Кисневмісний газ, що протікає по трубці 7, втягується в магнітне поле, при цьому він нагрівається від резистора R_1 і його магнітна сприйнятливість знижується. Холодний газ виштовхує нагрітий, створюючи потік магнітної конвекції q , що прохолоджує резистор R_1 . Резистор R_2 для забезпечення однакових умов тепловіддачі розміщений у середині немагнітного мідного блоку 6, що має ту ж конфігурацію, що й постійний магніт 5. На рис. 2.71, б напрямки теплової і магнітної конвекції збігаються, при розміщенні кришки з лініями підведення газу 7 під магнітом напрямки конвекції стають зустрічними.

У газоаналізаторах МН використовується двомостова вимірювальна схема, наведена на рис. 2.72.

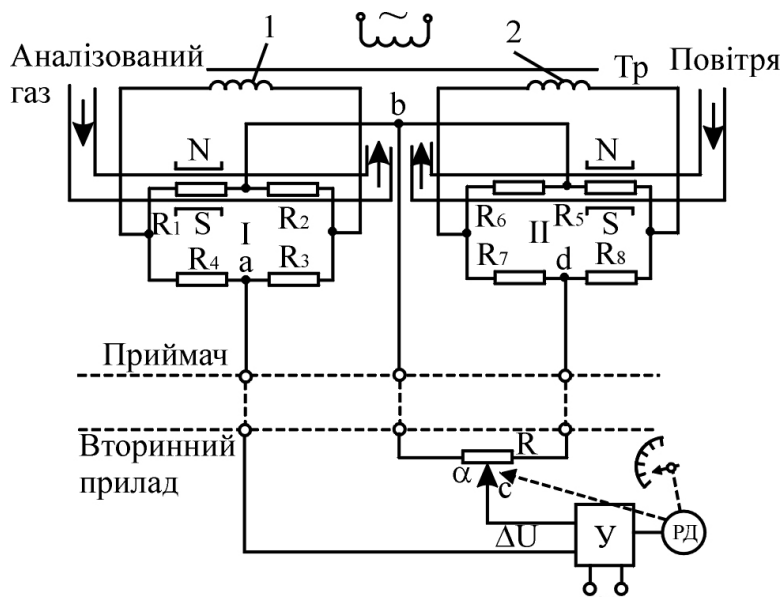


Рис. 15.6 – Схема автоматичного магнітного газоаналізатора типу МН

У первинному перетворювачі (приймачі) розміщені два мости, що живляться від вторинних обмоток 1, 2 силового трансформатора Тр. Міст 1 є робочим, його резистори R_1 , R_2 , що яляють собою платинові чутливі елементи з зовнішнім теплообміном, омиваються аналізованим газом. Резистор R_1 знаходиться в неоднорідному магнітному полі, R_2 – між полюсами несправжнього магніту (мідного блоку). Резистори R_3 , R_4 є постійними і виконані з манганінового дроту.

За наявності кисню в суміші газів міст 1 працює в нерівноважному режимі і напруга у вимірвальній діагоналі U_{ab} залежить від концентрації кисню. Для перевірки початкової точки шкали вторинного приладу приймач забезпечується металевим шунтом. За його опускання знімається магнітне поле, резистори R_1 і R_2 попадають в однакові умови і міст 1 повинен бути урівноважений. У схему моста включений перемінний резистор початкового балансування, не показаний на схемі, аналогічний резистору R_0 , включеному в міст, і представлений на рис. 2.69.

Міст II є мостом порівняння. Його плечі R_5 і R_6 , виконані з платинового дроту, омиваються повітрям, причому R_6 , як і R_2 знаходиться між полюсами несправжнього магніту. Резистори R_7 і R_8 виконані подібно R_3 і R_4 з манганінового дроту. Оскільки концентрація кисню в повітрі є стабільною, міст II розвиває постійний сигнал небалансу U_{bd} . Коливання U_{bd} обумовлені тільки відхиленнями напруги живлення, температури і тиску навколишнього середовища.

Для виміру сигналу робочого моста використовується компенсаційний метод, причому сигналом компенсації служить частка напруги моста порівняння, що знімається з реохорда, $U_{bc} = \alpha U_{bd}$, де α змінюється від 0 до 1. Компенсація сигналу робочого моста часткою сигналу моста порівняння здійснюється автоматично, як вторинний прилад використовується автоматичний урівноважений міст із деякими змінами у вимірвальній схемі.

У газоаналізаторах із двомостовою вимірвальною схемою вплив коливань напруги живлення, температури навколишнього середовища на показання приладу менший, ніж у приладах з одномостовою вимірвальною схемою. Це порозумівається одночасним впливом перерахованих факторів на сигнали робочого і порівняльного мостів.

Киснеміри типу МН-5106 мають межі виміру 0–10% O_2 при граничній погрішності виміру $\pm 0,25\%$ O_2 , МН-5130 при нульовій нижній межі виміру мають верхні 0,5; 1; 2; 5; 10; 21; 50%, при цьому гранична погрішність залежить від діапазону виміру і знаходиться в межах від ± 2 до $\pm 10\%$ значення, що нормує. Остання цифра відповідає мінімальному діапазону виміру приладу. Киснеміри МН можуть мати безнульову шкалу з межами виміру 50–100% O_2 , 80–100% O_2 . Час установлення вихідного сигналу знаходиться в межах 0,5–1,5 хв.

Завдяки різкій відмінності магнітної сприйнятливості кисню від сприйнятливості інших газів не потрібно попереднього видалення невизначених компонентів. Проте з метою захисту чутливих елементів установка газоаналізатора повинна містити в собі фільтр для очищення проби від сірчистого газу, якщо останній міститься в ній. Інші допоміжні елементи установки газоаналізатора є типовими і будуть розглянуті наприкінці підрозділу.

5 Оптичні газоаналізатори

В оптичних газоаналізаторах концентрація обумовленого компонента виміряється за зміною оптичних властивостей газової суміші, до числа яких належать показники переломлення, спектрального поглинання і випромінювання, спектральна щільність та ін. Найбільш розповсюдженими є три групи оптичних газоаналізаторів: 1) інфрачервоного й ультрафіолетового поглинання; 2) спектрофотометричні; 3) фотоколориметричні. Оптичні газоаналізатори мають велику дозвільну здатність завдяки чому вони застосовуються для

аналізу мікроконцентрацій вибухонебезпечних і токсичних домішок у промислових газах, при контролі повітря в атмосфері і виробничих приміщеннях.

5.1 Газоаналізатори інфрачервоного й ультрафіолетового поглинання.

Кожен газ характеризується певним спектром поглинання. Гази, що містять у своєму складі два і більше різнорідні атоми, такі як CO, CO₂, CH₄, NH₃, C₂H₂, мають спектри поглинання в інфрачервоній області. Одноатомні гази характеризуються лінійчатими спектрами поглинання, які лежать в ультрафіолетовій області.

Закон Ламберта – Бера визначає зв'язок ослаблення монохроматичного випромінювання при проходженні через камеру, заповнену аналізованим газом, з його концентрацією:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \exp(-\varepsilon_{\lambda} cL),$$

$$D_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} cL = \ln(I_{0\lambda} / I_{\lambda}),$$

де $I_{0\lambda}$, I_{λ} – інтенсивність монохроматичного випромінювання на вході і виході камери довжиною L , заповненої обумовленим компонентом з концентрацією c і коефіцієнтом спектрального поглинання ε_{λ} , D_{λ} – оптична щільність суміші газів.

Для використання цього методу виміру необхідно, щоб обумовлений компонент мав спектр поглинання, що відрізняється від спектрів поглинання інших компонентів аналізованої суміші. Лежачі в інфрачервоній області спектри поглинання CO, CO₂, NH₃ і CH₄ зображені на рис. 2.73. Спектри CO₂ і CO, CO₂ і CH₄ частково перекриваються.

Схема приймача інфрачервоного випромінювання представлена на рис. 2.74. Джерелом 1 створюється постійне випромінювання, яке за допомогою обертового диска з отворами (обтюратора) 2 і світлофільтра 3 перетворюється на пульсуюче монохроматичне випромінювання. Аналізований компонент, що знаходиться в камері 4, поглинає випромінювання, при цьому в камері виникають пульсації температури, а отже, і тиску, зображені на тім же рисунку.

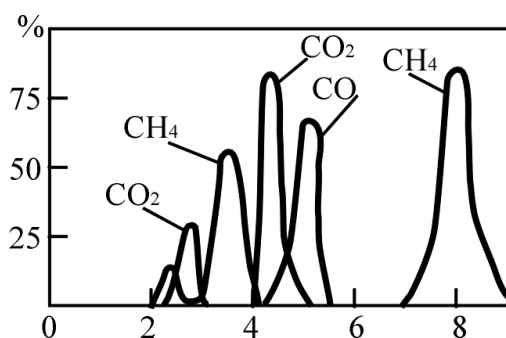


Рис. 15.8 – Спектри поглинання CO, CO₂, CH₄ в інфрачервоній області

Промислові оптико-акустичні газоаналізатори мають складні вимірювальні схеми, як правило, двоканальні. Схема газоаналізатора типу ОА представлена на рис. 2.75. Від джерел випромінювання 1 потоки пульсуючого інфрачервоного випромінювання q , q' через обтюратор (переривач) 2 надходять у два оптичних канали: робочий I і порівняння

II. Обидва канали містять фільтрові камери 3, заповнені невизначеним компонентом, який має спектр поглинання, що частково перекриває спектр поглинання аналізованого газу. Уведення фільтрових камер, заповнених газом із близьким спектром поглинання, дозволяє усунути з потоку випромінювання ту частину довжин хвиль, інтенсивність яких залежала б від концентрації невизначеного компонента.

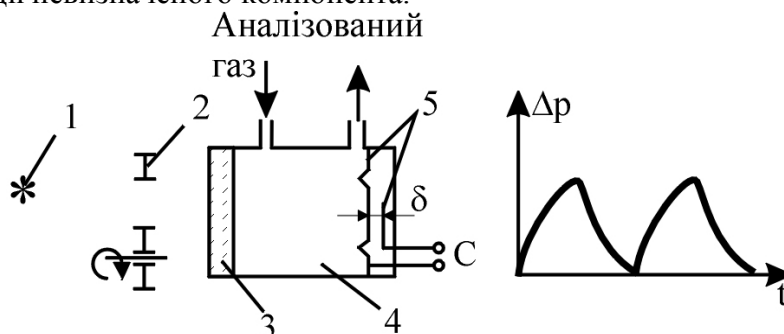


Рис. 15.9 – Принципова схема оптико-акустичного промінеприймача

Перший оптичний канал включає робочу камеру 4, через яку протікає аналізований газ. Унаслідок поглинання випромінювання в робочій камері на її виході світловий потік q_1 менше потоку q_1' , у каналі порівняння. Оскільки в приладі використовується компенсаційний метод виміру, порівняльний канал II містить у собі компенсаційну камеру 6, заповнену обумовленим компонентом. Усередині камери знаходиться рухливий поршень, передня грань 7 якого є поверхнею, що відбиває. Довжина шляху потоку q_1 у середині камери 6, а отже, і його ослаблення залежить від положення поршня. Потоки q_2 і q_1 надходять до промінеприймача 5, заповненого аналізованим компонентом і утримуючого конденсаторний перетворювач мікрофонного типу.

Як вторинний прилад використовується автоматичний урівноважений міст. Оптичні газоаналізатори типу ОА, призначені для виміру концентрацій CO , CO_2 , CH_4 у газових сумішах, мають при нульовій нижній верхній межі виміру 1; 2; 5; 10; 20; 30; 50; 70; 100%, гранична погрішність газоаналізаторів складає $\pm 2,5\%$ діапазону виміру.

Розглянутий спосіб компенсації потоку випромінювання, що пройшло через робочу камеру, називається газовим. Існують інші способи компенсації, пов'язані зі зміною потужності джерела випромінювання в другому каналі або з уведенням світлофільтра, що послабляє, у другий канал. Ці методи називаються відповідно електричною й оптичною компенсацією.

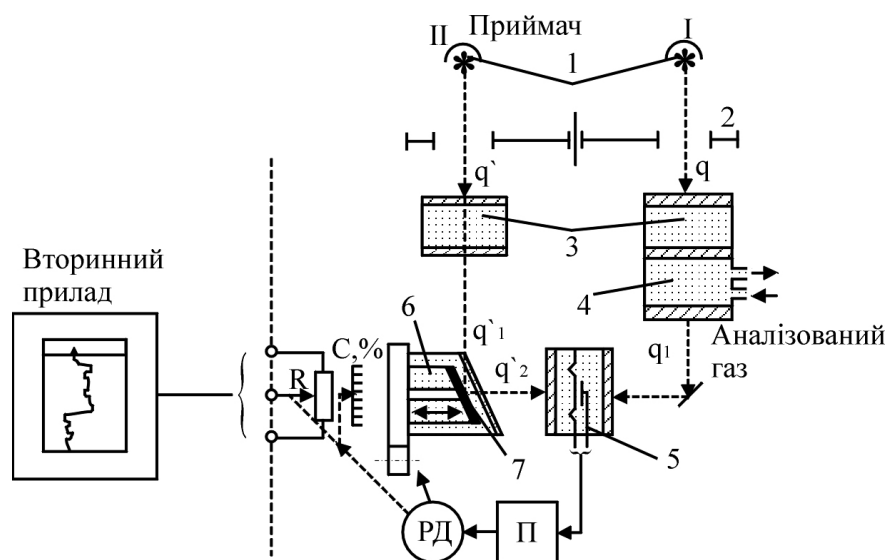


Рис. 15.10 – Схема автоматичного оптико-акустичного газоаналізатора типу ОА

Погрішність виміру концентрації двоканальними газоаналізаторами істотно залежить від симетрії оптичних каналів, зміни випромінювальної характеристики джерел світлових потоків, забруднення світлофільтрів. У зв'язку з цим існує ряд модифікацій газоаналізаторів з одноканальними вимірювальними схемами.

У теперешній час промисловістю випускаються автоматичні системи газового аналізу, що включають крім оптичного газоаналізатора термокондуктометричні чи термохімічні, розглянуті в § 2.4.3. До числа таких систем належать АСГА-Д, АСГА-М, АСГА-Т, ГАК, призначені відповідно для аналізу газів, що відходять, доменних печей, конвертерів, газів, що відробили, двигунів внутрішнього згоряння, колошникових газів. За допомогою цих систем здійснюється вимір таких компонентів, як CO , CO_2 , O_2 , H_2 , N_2 , Ar , CH_4 .

Більшість газів і пар мають здатність поглинати ультрафіолетове випромінювання, однак обмежене число їх має спектри поглинання, відмінні від інших газів. Газоаналізатори, засновані на поглинанні певними компонентами ультрафіолетового випромінювання, застосовуються для виміру наявності в повітрі токсичних пар ртуті, хлору, карбонілу нікелю. У приладах як джерела ультрафіолетового випромінювання використовуються ртутні лампи. Схеми можуть бути як одноканальними, так і двоканальними. Як приймачі випромінювання на виході робочих і фільтрових камер використовуються фоторезистори, вакуумні фотоелементи та фотопомножувачі.

5.2 Фотоколориметричні¹ газоаналізатори.

У фотоколо-риметричних газоаналізаторах концентрація обумовленого компонента відповідно закону Ламберта-Бера вимірюється за зміною оптичної щільності індикаторного розчину, фарбування якого вибірково міняється в присутності обумовленого компонента.

Фотоколориметричний метод характеризується універсальністю, оскільки той самий прилад з різними індикаторними розчинами може використовуватися для аналізу різноманітних компонентів газової суміші. Він відрізняється також високою вибірковістю, яка залежить від специфічності реакції, що протікає між аналізованим компонентом і індикаторним розчином. Можливість накопичення обумовленого компонента в індикаторному розчині забезпечує високу чутливість методу. Засновані на цьому принципі прилади застосовуються для контролю стану повітряного басейну, вони вимірюють концентрацію в повітрі таких шкідливих домішок, як NO , NO_2 , SO_2 , Cl_2 , NH_3 , H_2S . Прилади мають верхню межу виміру від 0,0005 до 0,02 мг/л залежно від аналізованого компонента.

6 Хроматографічні газоаналізатори

Хроматографічні газоаналізатори призначені для аналізу багатокомпонентних газових сумішей. В останні роки ці прилади стали застосовуватися для аналізу складу рідин і твердих тіл. Хроматографи є приладами періодичної дії, більш складними за пристроєм, ніж розглянуті вище газоаналізатори.

Процес виміру в цих приладах розпадається на дві стадії: хроматографічний поділ газової суміші на окремі компоненти й ідентифікація (детектування) компонентів, що

¹ Від слова colour (англ.) – колір.

включає якісний і кількісний їх аналіз. Хроматографічний поділ суміші на окремі компоненти, відкритий в 1903 р. М. С. Цветом, здійснюється за рахунок різної швидкості руху газів уздовж шару сорбенту, обумовленої характером зовнішніх і внутрішніх міжмолекулярних взаємодій. На даний час за можливостями поділу й аналізу багатокомпонентних сумішей хроматографія не має конкуруючих методів. Хроматографію можна використовувати для аналізу низькокиплячих газів, сумішей летучих і термічно стійких твердих і рідких речовин, температура кипіння яких сягає 500 °С і вище. До числа переваг цього методу належить також висока чутливість (яка сягає при використанні іонізаційних детекторів 10^{-8} – 10^{-9} мг/мол) у сполученні з малим об'ємом проби, що відбирається, порівняно високою точністю і малим часом аналізу. Існує три різновиди хроматографічного методу виміру, що розрізняються способом переміщення аналізованої суміші: виявительний, фронтальний і витіснительний. Перший метод є найбільш розповсюдженим. У його межах розрізняють наступні різновиди, обумовлені процесом поділу суміші на компоненти: газоадсорбційний, газорідинний (розподільний) і капілярний. Останній є різновидом газорідинного способу поділу.

Принципові схеми хроматографа і поділу суміші газів у колонку представлені на рис. 2.76, а, б. З балона 1 газ-носії надходить до хроматографа. Для підтримання в процесі його роботи постійної швидкості використовується регулятор 2, що містить редуктор, манометр і вимірник витрати газу.

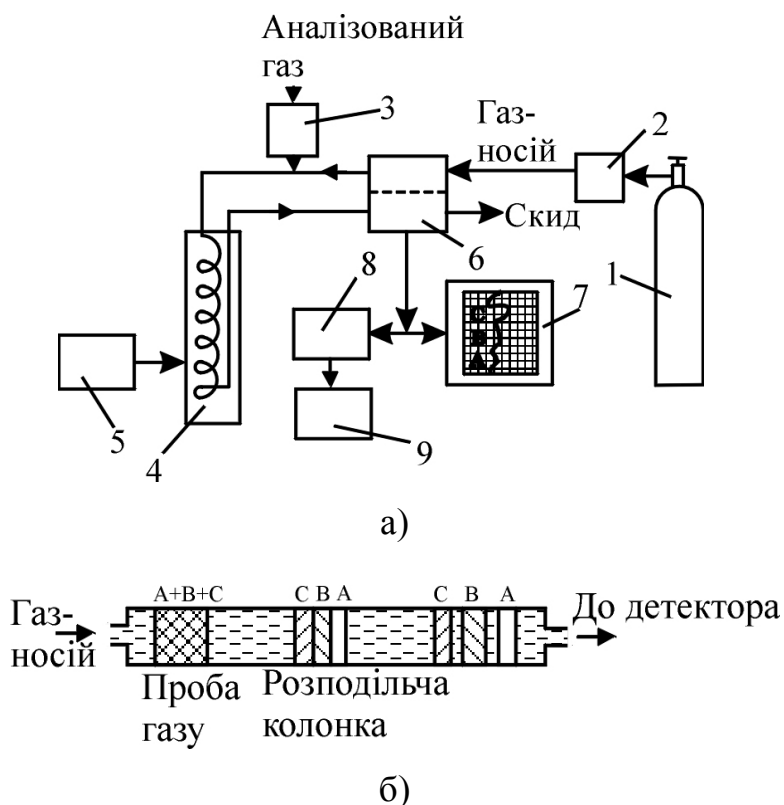


Рис. 15.11 – Принципова схема газового хроматографа

У газ-носії дозатором 3 періодично вводиться проба аналізованого газу. У розділовій колонці 4, заповненій твердим або рідким сорбентом, аналізована суміш розділяється на компоненти. Вздовж шару сорбенту з більшою швидкістю рухаються найменш сорбуємі газів. Тому в пробі суміші газів (рис. 2.76, б), що містить три компоненти А, В і С, першим виноситься найменш сорбуємі газ А, а останнім – добре сорбуємі С. Після поділу кожен компонент із газом-носієм утворює бінарну суміш, аналіз якої може бути здійснений різними методами, у тому числі розглянутими вище і реалізованими в детекторі 6. Оскільки в процесі виміру властивості газу-носія можуть мінятися, при пропусненні останнього через детектор фіксуються зміни його властивостей, викликані присутністю компонента

аналізованої суміші. Для поліпшення поділу компонентів температурний режим колонки може мінятися за допомогою терморегулятора 5 із програмним керуванням. Вихідний сигнал детектора 6 подається на реєструючий прилад 7, інтегруючий 8 і цифродрукуючий пристрій 9. На діаграмі самописного приладу 7 вихід кожного з компонентів супроводжується піком, площа якого залежить від концентрації цього газу. Графік, що фіксує вихід компонентів, називають хроматограмою. Використання інтегруючого і цифродрукуючого пристроїв, обчислювальної машини автоматизує обробку хроматограм і дозволяє ввести інформацію про склад газів в АСУ ТП.

Хроматограма (рис. 2.77) є носієм як якісної інформації – про вид компонентів суміші, так і кількісної – про їх концентрацію. Значення останньої визначається площею піка або його висотою. Оскільки поділ газів здійснюється за рахунок їх різних сорбційних властивостей, час виходу того чи іншого компонента при постійній швидкості газу-носія визначає вид газу. Ця характеристика називається часом утримання t . Вона чисельно дорівнює інтервалу часу від моменту введення проби газу до моменту, що відповідає максимуму піка. Більш стійкою характеристикою, що не залежить від коливань швидкості v газу-носія, є утримуваний об'єм газу-носія

$$V_R = t v.$$

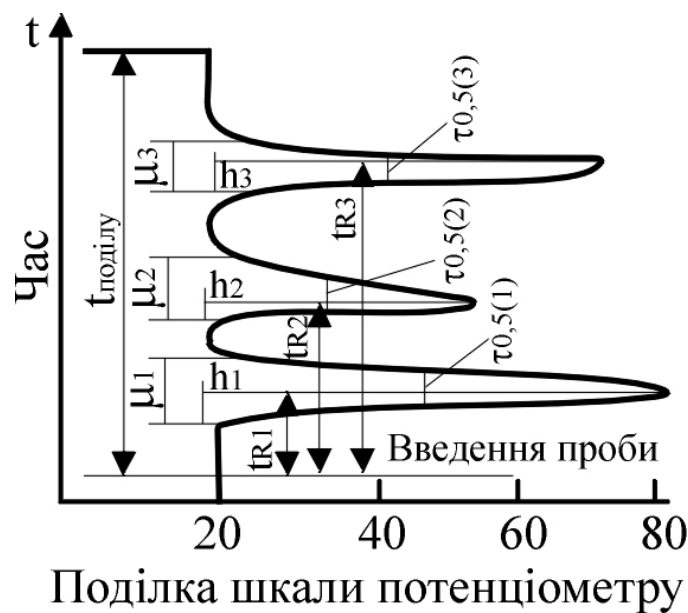


Рис. 15.12 – Хроматограма поділу суміші трьох компонентів

Час утримання, як і ширина піка, може виражатися в одиницях часу t , τ і одиницях довжини l , μ , обмірюваних по діаграмній стрічці. Ширина піка визначається в його підставі τ , μ , чи на половині висоти $\tau_{0,5}$, $\mu_{0,5}$. Відношення до останніх величин часу втримання характеризує ефективність газохроматографічної колонки:

$$n = 5,545 \left(\frac{t_R}{\tau_{0,5}} \right)^2 = 5,545 \left(\frac{l}{\mu_{0,5}} \right)^2.$$

Ефективність поділу двох компонентів газової суміші визначає такий показник, як ступінь поділу

$$R = (t_{R1} - t_{R2}) / (\tau_{0,51} + \tau_{0,52}).$$

Поріг чутливості хроматографа розраховується за формулою:

$$\Delta = 2acVu / (QS),$$

де $2a$ – подвоєна амплітуда високочастотних коливань нульової лінії хроматографа;

c – концентрація обумовленого компонента;

V – об'єм дози;

u – швидкість руху діаграмної стрічки;

Q – витрата газу-носія через детектор;

S – площа піка хроматограми.

Поріг чутливості може бути розрахований і за іншим визначальним параметром – висотою піка.

Хроматографічний поділ – складний процес, складовими якого є сорбція, десорбція, дифузія. Остання, супроводжуючи процес поділу, викликає розмиття піків і погіршує якість поділу.

Особливістю хроматографічного методу аналізу є вплив на результати виміру великого числа взаємозалежних факторів, які можна розділити на п'ять груп:

1) параметри, що характеризують роботу розділової колонки; геометрія колонки (довжина, діаметр, форма), матеріал колонки, природа сорбенту, його пористість, зернистість, характер набивання, товщина рідкої плівки, температурний режим колонки;

2) параметри, пов'язані з газом-носієм: природа і наявність домішок, швидкість і тиск;

3) параметри, пов'язані з роботою дозатора: об'єм проби, його стабільність, спосіб уведення проби;

4) параметри, пов'язані з роботою детектора: чутливість, інерційність, лінійність градувальної характеристики, стабільність;

5) параметри, обумовлені способом реєстрації вихідного сигналу детектора і методом обробки хроматограми: погрішність, інерційність, чутливість вторинного приладу, швидкість руху діаграмного папера, погрішність розрахунку якісних і кількісних показників хроматографічного поділу.

Зупинимося докладніше на елементах хроматографів і впливі перерахованих вище параметрів.

7 Електричні газоаналізатори

В електричних газоаналізаторах концентрація того чи іншого компонента визначається за зміною електричних властивостей газової суміші або рідини, з якими прореагував обумовлений компонент. До числа найбільш розповсюджених електричних газоаналізаторів належать електрохімічні, які застосовуються для виміру мікроконцентрацій токсичних газів, що містяться в повітрі, визначення концентрації забруднюючих домішок при виробництві чистих газів.

До електрохімічних газоаналізаторів належать пристрої, у яких вихідний сигнал визначається електрохімічними явищами, що відбуваються в електродних системах, занурених в аналізований розчин. Електрохімічні методи в основному використовуються для аналізу рідин. Для аналізу газів частіше використовуються електрохімічні аналізатори вольтамперметричні і кулонометричні.

7.1 Вольтамперметричні газоаналізатори.

Якщо в розчин електроліту занурені два електроди, до яких прикладена різниця напруг від зовнішнього чи внутрішнього джерела ЕРС, то в зовнішньому ланцюзі потече струм, обумовлений рухом іонів у розчині. При цьому в поверхні електродів збираються іони протилежного знака, створюючи у середині розчину різницю напруг U , спрямовану зустрічно діючому в ланцюзі напрузі E . Струм у ланцюзі визначається вираженням

$$I = (E - U)/R,$$

де R – опір розчину;

U – різниця внутрішніх потенціалів анода φ_a і катода φ_k .

У вольтамперметричних газоаналізаторах використовується фоновий розчин електроліту, у якому при відповідному матеріалі електродів і рівні діючої напруги відбувається поляризація одного з електродів, і струм у ланцюзі за відсутності обумовленого газу практично дорівнює нулю.

За наявності аналізованого газу в ланцюзі виникає поляризаційний струм, що визначається кількістю введених у фоновий розчин молекул газу, здатних окислитися або відновлюватися на поляризованому електроді, змінюючи його потенціал. Порівняльний електрод має поверхню, у сотні разів перевищуючу поверхню вимірювального електрода, завдяки чому його потенціал не залежить від струму, що протікає в ланцюзі.

Збільшення діючої в ланцюзі напруги викликає пропорційне збільшення струму, але в обмежених межах, обумовлених залученням в електродний процес усіх прилеглих деполаризуючих часток. Сталий струм, називаний дифузійним, визначається швидкістю дифузії часток із глибини розчину.

Графік залежності струму від прикладеної напруги називається поляризаційною кривою. Її характер при заданому типі електродів і фоновому електроліті визначається видом газу, а дифузійний струм I_d – його концентрацією. Графік поляризаційної кривої, представлений на рис. 2.81, має форму хвилі. Напівхвильовий потенціал, що відповідає половині дифузійного струму, не залежить від концентрації і є характеристикою деполаризатора. Таким чином, у вольтамперметричних газоаналізаторах струм, що протікає в зовнішньому ланцюзі, що є вихідним сигналом аналізатора, однозначно визначається концентрацією обумовленого газу.

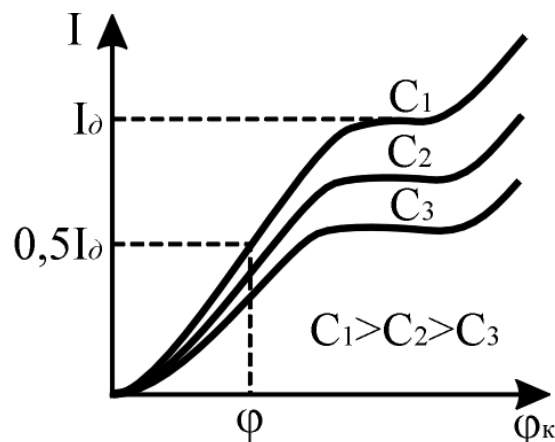


Рис. 15.13 – Графіки поляризаційних кривих

Якщо як вимірювальний електрод використовується ртуть, прилади називаються полярографічними аналізаторами чи полярографами.

При вимірах концентрації кисню в чистих газах як поляризований електрод використовується катод, фоновим електролітом служить розчин кислоти. Підведення аналізованого газу здійснюється таким чином, щоб між концентраціями кисню в газах і електроліті встановлювалася рівновага. Кисень, будучи активним деполаризатором, відновлюється на катоді до перекису водню, викликаючи проходження поляризаційного струму.

При аналізі вмісту SO_2 у технічних газах для виключення впливу кисню як поляризований електрод використовується анод, на якому SO_2 окисляється з утворенням сірчаної кислоти.

7.2 Кулонометричні газоаналізатори.

Кулонометричні газоаналізатори засновані на вимірі кількості електрики, витраченої при електролізі. Відповідно закону Фарадея для виділення при електролізі кількості речовини G необхідно через розчин пропустити струм I протягом часу t :

$$G = Mit / (96492n),$$

де M – молекулярна маса окисленої чи відновленої речовини;

n – число електронів, що беруть участь в електродному процесі.

Речовина, що виділилася при електролізі, зв'язується без залишку з аналізованим компонентом газової суміші, завдяки чому мірою концентрації останнього служить струм, що протікає, I . Останній регулюється таким чином, щоб забезпечувалася нейтралізація розчину.

Кулонометричні газоаналізатори завдяки використанню компенсаційного методу виміру забезпечують високу точність виміру, їх показання не залежать від вологості газу, його тиску і температури, параметрів навколишнього середовища.

Вітчизняною промисловістю випускаються кулонометричні газоаналізатори «Атмосфера 1» і «Атмосфера 2», призначені для виміру змісту в повітрі мікроконцентрацій SO_2 , H_2S , Cl_2 , O_3 .

Висновки.

Таким чином, в ході лекції Ви познайомились з основними принципами, що покладені в роботу вторинних приладів, що використовуються в системах технологічної автоматики.

Завдання на самопідготовку:

1. Камразе А.Н., Фитерман М.Я. Контрольно-измерительные приборы и автоматика. - Л. Химия 1988 с. 52–59, 81 – 87.
2. Клубань В.С. Пожарная безопасность предприятий промышленности и агропромышленного комплекса –М., Строиздат, 1987, С.114 –118