

А. С. Антонов, аспирант,

Г. Г. Ишанин, д.т.н., профессор

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики (СПбНИУ ИТМО)

Кронверкский проспект, д. 49, г. Санкт-Петербург, 197101, Россия

antsasha@mail.ru

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКСИДА АЗОТА В ВЫБРОСАХ АВТОТРАНСПОРТА

В статье рассмотрены основные методы и анализаторы на их основе для определения двуоксида азота в выбросах автотранспорта. Выполнен анализ метода хемилюминесцентной реакции оксида азота с озоном и метода хемилюминесцентной реакции, протекающей на поверхности твердотельного хемилюминесцентного датчика, приведены преимущества и недостатке анализаторов на их основе. Показаны преимущества и недостатки анализаторов, основанных на электрохимических датчиках, с описанием принципа работы данных датчиков. Выполнен критический анализ анализатора, основанного на методе оптической абсорбционной спектроскопии. Приведены схема и принцип работы прибора, предлагаемого в качестве нового оптико-электрогенного газоанализатора диоксида азота. Выполнен теоретический расчет возможности определения минимальной и максимальной концентрации диоксида азота для контроля выбросов автотранспорта новым оптико-электрогенным газоанализатором.

Ключевые слова: метод хемилюминесценции, электрохимический метод, метод оптической абсорбционной спектроскопии.

Введение. Диоксид азота (NO_2) – газ красно-бурого цвета, с характерным острым запахом. С легкостью превращается в димер (две идентичные молекулы, связанные друг с другом) четырехоксида азота (N_2O_4). Димер получается при воздействии концентрированной азотной кислоты на медь, а растворяясь в воде, превращается в смесь азотистой и азотной кислоты. Кроме того, диоксид азота образуется в процессе реакции кислорода с окисью азота. Двуокись азота попадает в атмосферу в основном с выхлопными газами автотранспорта, его присутствие в атмосфере способствует выпадению кислотных дождей и уменьшению озонового слоя.

Диоксид азота (NO_2) высокотоксичен. Даже в небольших концентрациях он раздражает дыхательные пути человека, а в больших концентрациях вызывает отёк лёгких. Воздействует в основном на дыхательные пути и легкие, а также вызывает изменения состава крови, в частности, уменьшает содержание в крови гемоглобина.

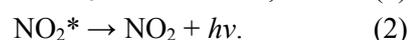
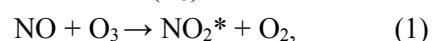
Предельно допустимая концентрация (ПДК) содержания диоксида азота (NO_2) в воздухе рабочей зоны – 2 мг/м^3 , в атмосфере – $0,085 \text{ мг/м}^3$.

Перечень приборов, контролирующих содержание диоксида азота (NO_2), достаточно широк. Чтобы сделать оптимальный выбор, нужно понимать, на каком методе основан газоанализатор и его достоинства и недостатки.

Хемилюминесцентные газоанализаторы. В ходе некоторых экзотермических реакций часть (не освобождаемой) химической энергии запасается в виде энергии возбуждения электронных, колебательных или вращательных состояний продуктов химической реакции. При этом, если процесс дезактивации последних сопровождается испусканием излучения, имеет место явление хемилюминесценции [1].

Наибольшее распространение хемилюминесцентный метод получил при реакциях оксида азота с озоном:

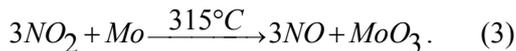
На данном принципе построен анализатор серии API 200. Прибор основан на измерении интенсивности излучения при хемилюминесцентной реакции, возникающей между молекулами NO и озона (O_3):



Излучение имеет место в результате образования фотонов при электронном возбуж-

дении молекул NO₂, переходящих на более низкий энергетический уровень. Интенсивность потока излучения прямо пропорциональна концентрации NO.

Анализатор отбирает газовую пробу, подготавливает ее и измеряет в ней концентрацию NO путем обработки сигналов от ФЭУ. Затем переключением клапанов поток газовой пробы направляется в обогреваемый молибденовый конвертер для отделения содержащегося в пробе NO₂ от NO:



Анализатор измеряет общее содержание NO_x в пробе путем обработки выходного сигнала от ФЭУ. Встроенная ЭВМ вычисляет разность между NO_x и NO и выдает значение концентрации NO₂. Полученные значения (NO, NO_x, NO₂) обрабатываются ЭВМ и запоминаются [2]. В результате прибор может как регистрировать мгновенные, так и выдавать усредненные значения всех трех вышеуказанных компонентов. Структурная схема газоанализатора API 200 серии представлена на рис. 1.

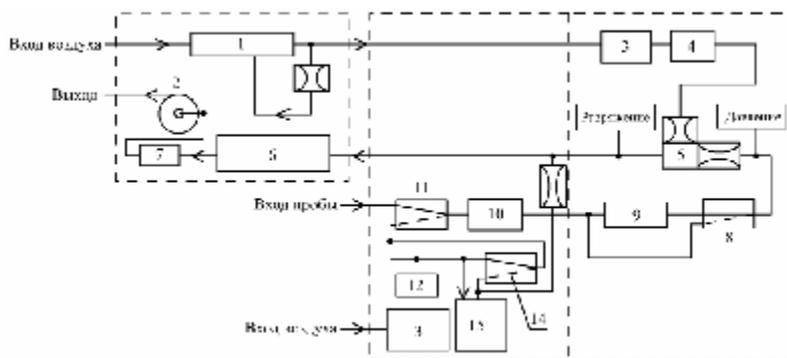


Рис. 1. Структурная схема анализатора диоксида азота серии API 200: 1 – осушитель, 2 – помпа, 3 – датчик расхода пробы, 4 – генератор озона, 5 – камера измерения, 6, 13 – поглотители NO₂, 7, 10, 12 – фильтры, 8, 11, 14 – клапаны, 9 – конвертер NO/NO₂, 15 – источник микропотока калибровки

Прибор имеет следующие технические характеристики: диапазон измерений – 0–10 ppт, разрешение шкалы – 0,001 ppт, погрешность измерений – 0,5 ppб или не менее 1 % от измеренного значения, нижний предел обнаружения – 1 ppб, дрейф нуля – 0,0005 ppт/24 часа, нелинейность – ± 1 %.

Данный метод имеет ряд недостатков [3]:

- 1) требует применения мощного вакуумного насоса;
- 2) требуется фотоумножитель, работающий в красной области спектра с охлаждением, что увеличивает стоимость прибора и его габариты;
- 3) требуется высокая концентрация озона для обеспечения полного протекания реакции между озоном и оксидом азота (со-

держание озона в газовой смеси – до нескольких процентов), что обуславливает необходимость применения высоковольтного генератора озона, а также специальных угольных фильтров для очистки воздуха (отсутствие очистки может привести к отравлению персонала озоном, выходу из строя насоса и другого оборудования).

В газоанализаторе модели Р-310А «ОПТЭК» используется хемилюминесцентная реакция, протекающая на поверхности твердотельного хемилюминесцентного датчика с нанесенной на него хемилюминесцентной композицией (рис. 2) [4]. Датчик имеет пористую поверхность, за счет чего поверхность раздела, на которой протекает реакция, значительно увеличивается.

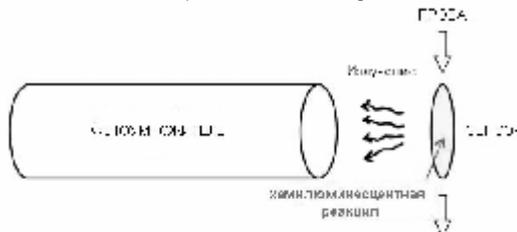


Рис. 2. Первичный измерительный преобразователь хемилюминесцентного анализатора «газ – твердое тело»

Композиция наносится путем пропитки датчика с последующей сушкой. Таким образом, реакция протекает на поверхности раздела фаз «твердое тело – газ».

Датчик представляет собой пластину диаметром 25 мм из клееного нетканого материала, насыщенного смесью латексов. Раствор, которым пропитывается датчик, представляет собой смесь, содержащую люминол, карбонат натрия, сульфит натрия, йодид калия и нелетучие растворители.

Датчик располагается непосредственно на окне фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) и имеет диаметр, соответствующий диаметру

окна ФЭУ. Хемилюминесцентное свечение регистрируется фотоумножителем и передается на аналогово-цифровой преобразователь, далее – на контроллер. ФЭУ и сенсор установлены в проточном реакторе, защищенном от попадания внешнего излучения [5].

Газоанализатор имеет встроенный калибратор на базе термодиффузионного источника микропотока, что позволяет минимизировать влияние изменения условий проведения измерений (температуры, давления, влажности и пр.). Схема прибора изображена на рис. 3.

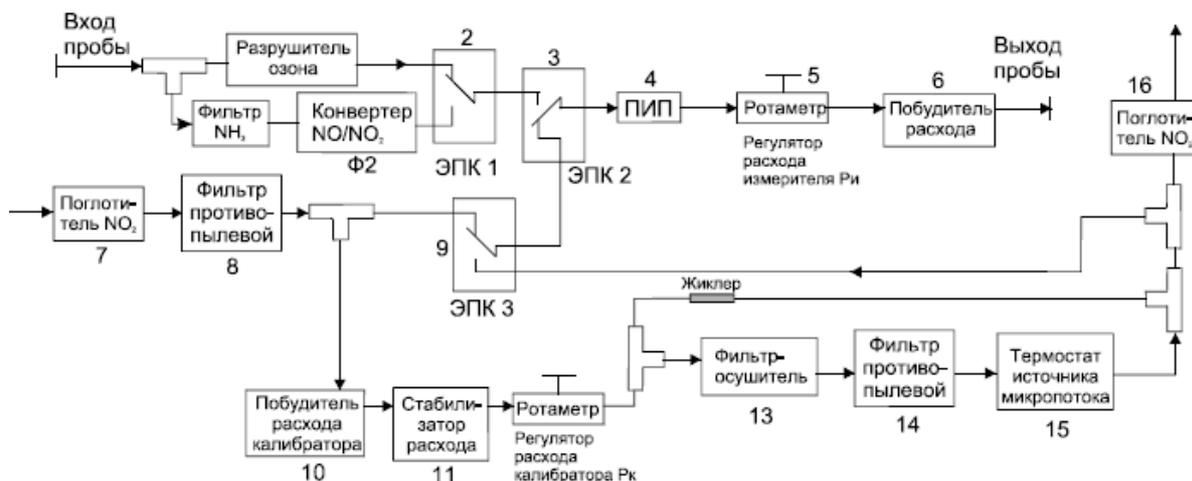


Рис. 3. Блок-схема газоанализатора Р-310А

Газоанализатор работает по циклам.

Первый цикл – «взятие нуля» – проба воздуха проходит через поглотитель NO_2 – 7, противопылевой фильтр – 8, клапан – 9 и 3, попадает на первичный измерительный преобразователь (ПИП) – 4, ротаметр – 5, побудитель расхода – 6 и поступает на выход.

Второй цикл – «калибровка» – проба воздуха поступает через поглотитель – 7, фильтр – 8, побудитель расхода калибратора – 10, стабилизатор расхода – 11, осушитель – 13, противопылевой фильтр – 14, термостат источника микропотока – 15, клапан – 9 и 3 на ПИП – 4, и, аналогично предыдущему циклу, на выход.

Третий цикл – «измерений» – состоит из двух циклов (а и б). Проба, поступающая на вход анализатора, проходит:

а) через разрушитель озона, клапан – 2 и 3, ПИП – 4, ротаметр – 5, побудитель расхода – 6, поступает на выход;

б) через фильтр NH_3 , конвертер NO/NO_2 , клапан – 2 и 3, ПИП – 4 на выход.

Все циклы повторяются по кругу.

Газоанализатор Р-310А имеет следующие технические характеристики: диапазон измерений – $0\text{--}1 \text{ мг}/\text{м}^3$, разрешение шкалы – $0,001 \text{ мг}/\text{м}^3$, предел допускаемой основной приведенной и относительной погрешности – $\pm 25 \%$ ($0\text{--}0,08 \text{ мг}/\text{м}^3$).

Существенными недостатками метода измерения концентрации NO_2 являются: ограниченный ресурс хемилюминесцентного датчика (сенсор газоанализатора Р-310А имеет время жизни около 2 недель, после чего заменяется оператором), датчик теряет свою селективность по мере выработки композиции, поэтому необходима постоянная его градуировка от внутреннего термодиффузионного источника микропотока NO_2 . Газоанализатор имеет большую погрешность ($\pm 25 \%$).

Электрохимические газоанализаторы. Принцип действия электрохимического

газоанализатора основан на явлении протекания электрохимической реакции в электрохимической ячейке (рис. 4). Анализируемый газ вступает в химическую реакцию с электролитом, заполняющим ячейку. В результате в растворе возникают заряженные

ионы, между электродами начинает протекать электрический ток, пропорциональный концентрации анализируемого компонента в пробе [6].

Электрический датчик обрабатывает возникающий электрический сигнал.

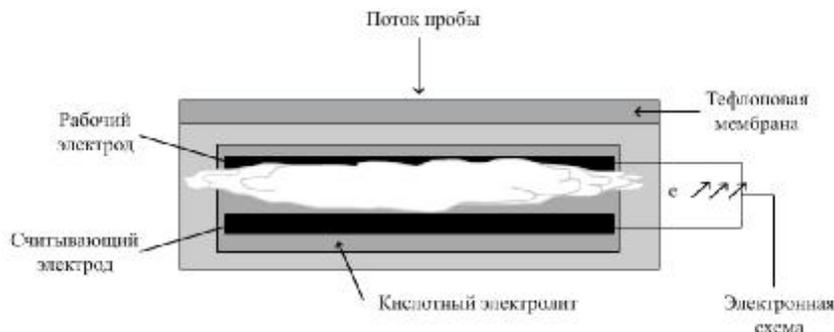


Рис. 4. Схема электрохимической ячейки

Газоанализаторы построены на датчиках фирмы City Technology, 3NDH. Двухэлектродный сенсор с платой трансмиттера позволяет производить измерения в диапазоне 0–20 ppm с разрешением в 0,1 ppm (примерно 0,19 мг/м³). Сенсор имеет сравнительно хорошие характеристики по ряду параметров, но обладает при этом сильной перекрестной чувствительностью к хлору и зависимостью чувствительности от температуры.

Газоанализатор, использующий электрохимический датчик оксида азота, имеет следующие характеристики: диапазон измерений – 0–20 ppm, разрешение шкалы – 0,1 ppm, дрейф нуля – 0,2 ppm, повторяемость результатов – 2 %.

Недостатком метода является низкая чувствительность электрохимических датчиков, сильная перекрестная чувствительность к другим газам, зависимость от температуры и давления, необходимость частой градуировки.

Оптико-абсорбционный газоанализатор. Сущность абсорбционного метода анализа заключается в зависимости ослабления потока оптического излучения в определенном спектральном интервале от концентрации определяемого компонента. Коэффициент пропускания монохроматического потока излучения через слой NO₂ можно рассчитать по закону Бугера-Ламберта-Бэра.

Простейшая схема такого газоанализатора включает источник зондирующего излучения, оптическую систему формирования пучка излучения, кювету с анализируемой газовой смесью, систему оптических фильтров (или монохроматор) для выделения нужной области спектра излучения, приемник излучения и блок формирования и обработки сигнала.

Оптическая схема классического газоанализатора представлена на рис. 5.

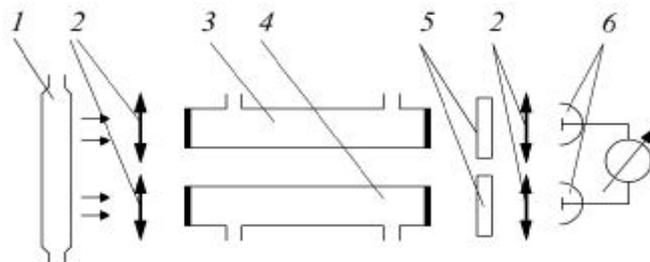


Рис. 5. Оптическая схема классического газоанализатора: 1 – источник излучения, 2 – оптическая система, 3, 4 – рабочая и опорная кюветы, 5 – фильтры, 6 – приемники излучения

Зондирующее излучение газоразрядного или теплового источника (1) формируется оптической системой (2) в параллельный пучок,

проходит рабочую (3) и опорную (4) кюветы. Излучение проходит через фильтры (5) и ре-

гистрируется фотоэлементами (6) или фотоэлектронными умножителями.

Метод оптической абсорбционной спектроскопии реализован в анализаторе ОАС3600М.

Газоанализатор ОАС3600М имеет следующие технические характеристики: диапазон измерений – 10–5000 ppm, разрешение шкалы – 10 ppm, погрешность измерений – 4 % от измеренного значения, нижний предел обнаружения – 10 ppm.

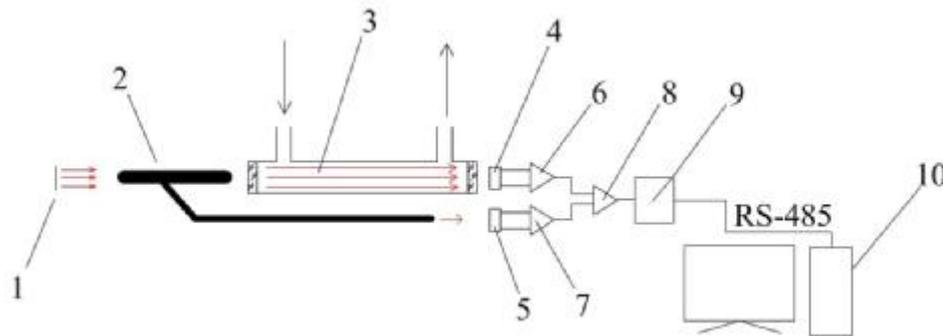


Рис. 6. Оптическая схема разрабатываемого газоанализатора: 1 – источник излучения, излучающий диод L390-5-15 ($\lambda_{max} = 390 \text{ нм} \pm 5 \text{ нм}$), 2 – волоконно-оптический разветвитель, 3 – кювета (15 см), 4, 5 – основной и опорный приемники оптического излучения (PD-440-0/1.4), 6, 7 – усилители, 8 – компаратор, 9 – контроллер с АЦП, 10 – компьютер

Газоанализатор функционирует по следующему принципу:

Исследуемый газ после прохождения системы пробоподготовки, где происходит удаление влаги и мелкодисперсных частиц, транспортируется через кювету 3. Излучение от источника 1 проходит через волоконно-оптический разветвитель 2, который делит излучение на два потока. Первый поток проходит через кювету 3 и попадает на основной приемник оптического излучения 4. Второй поток напрямую попадает на опорный приемник 5. Сигналы с основного и опорного приемника поступают на усилители 6 и 7 соответственно. После усиления сигналы попадают на компаратор 8 (AD8476), где автоматически происходит компенсация дрейфа источника излучения. Далее сигнал передается на контроллер 9, который связан с компьютером 10 с помощью интерфейса RS-485. В качестве источника излучения используется излучающий диод **L390-5-15** ($\lambda_{max} = 390 \text{ нм} \pm 5 \text{ нм}$, **0,009 [Вт]**) с модулированным излучением, в качестве основного и опорного приемника оптического излучения используется фотодиод **PD-440-0/1.4**, имеющий пороговую чувствительность $\Phi_{II}^* = 1,0 \times 10^{-12} \text{ Вт}/(\text{Гц}^{1/2} \text{ см})$.

К недостаткам данного метода относятся: 1) невозможность измерять малые концентрации диоксида азота;

2) газоанализатор обладает перекрестной чувствительностью к другим газам;

Предлагаемый вариант газоанализатора концентрации диоксида азота (NO₂). Газоанализатор основан на методе оптической абсорбционной спектроскопии. На рис. 6 представлена оптическая схема данного газоанализатора.

Диапазон измерения концентрации NO₂ для контроля автотранспортных выбросов составляет от 0 до 5000 ppm. Исходя из закона Бугера-Ламберта-Бера (формула 4), можно определить коэффициент пропускания слоя NO₂, τ .

$$\tau = \Phi_{\tau} / \Phi_0 = \exp(-\sigma[C] \cdot l), \quad (4)$$

где Φ_0 и Φ_{τ} – поток излучения на входе и выходе из оптической кюветы, в которой находится поглощающая среда; σ – спектральный показатель поглощения (сечение поглощения) вещества (NO₂), $6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{молек.}$; l – длина оптического пути поглощения, см; $[C]$ – концентрация поглощающей среды в газовой смеси, молек./см³.

Подставив минимальное значение концентрации NO₂ в 1 ppm ($4,7 \cdot 10^{+12} \text{ молек./см}^3$) в формулу (4), определим коэффициент пропускания: τ_2 :

$$\tau_2 = \Phi_{\tau,2} / \Phi_0 = \exp(-\sigma[C] \cdot l) = \exp(-(6 \cdot 10^{-19}) \cdot 4,7 \cdot 10^{+12} \cdot 15) = 0,9. \quad (5)$$

Коэффициент поглощения $\alpha = 0,1$.

Значение фототока ПОИ при коэффициенте пропускания $\tau_2 = 0,9$ будет:

$$I_{\Phi,1} = \Phi_0 \cdot \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot S_{\lambda} = 0,009 \text{ [Вт]} \cdot 0,8 \cdot 0,9 \cdot 0,1 \text{ [А/Вт]} = 0,000648 \text{ [А]},$$

где: Φ_0 – поток излучения от излучающего диода 0,009 [Вт];

τ_1 – коэффициент пропускания оптической системой (0,8);

S_λ – спектральная чувствительность приемника 0,1 [А/Вт].

Подставим значение концентрации газа 5000 ppm ($2,3 \cdot 10^{+16}$ молек./см³) в формулу (4) для проверки динамического диапазона газоанализатора по облучённости:

$$\tau_3 = \Phi_{\tau,3} / \Phi_0 = \exp(-\sigma[C] \cdot l) = \exp(-(6 \cdot 10^{-19}) \cdot 2,3 \cdot 10^{+16} \cdot 15) = 0,17. \quad (6)$$

Коэффициент поглощения $\alpha = 0,83$.

Значение фототока ПОИ при коэффициенте пропускания $\tau_3 = 0,17$ будет:

$$I_{\Phi,2} = \Phi_0 \cdot \tau_1 \cdot \tau_3 \cdot S_\lambda = 0,009[\text{Вт}] \cdot 0,8 \cdot 0,17 \cdot 0,1 [\text{А/Вт}] = 0,0001224 [\text{А}].$$

Из приведённых выше вычислений следует, что данный газоанализатор полностью подходит для контроля автотранспортных выбросов, так как порог чувствительности выбранного приёмника излучения (PD-440-0/1.4) составляет $1,0 \times 10^{-12}$ Вт/(Гц^{1/2} см).

Заключение. Рассмотренные методы и анализаторы на их основе для анализа двуокиси азота имеют ряд существенных недостатков.

Анализаторам, основанным на методе хемилюминесцентной реакции оксида азота с озоном, необходим генератор озона, для анализа диоксида азота требуется конвертер, обеспечивающий нагрев пробы (до 350°), который обеспечивает переход двуокиси азота в оксид азота. Это влечет за собой дополнительное время, уменьшающее быстродействие анализа, и увеличивает погрешность и энергопотребление.

Анализаторам, использующим твердотельные хемилюминесцентные датчики, необходима постоянная замена сенсоров с нанесенной на них хемилюминесцентной композицией (один раз в две недели).

Анализаторы, основанные на методе электрохимии, имеют низкую селективность, требуют периодической корректировки показаний по мере расхода ресурса.

Анализаторы, основанные на методе оптической абсорбционной спектроскопии (с широкополосным источником излучения), имеют низкую селективность и не способны измерять малые концентрации диоксида азота, что ограничивает их применение для контроля промышленных выбросов и выбросов от транспорта.

Предлагаемый газоанализатор, основанный на методе оптической абсорбционной спектроскопии, работает в узком спектральном диапазоне и обладает высокой селективностью, быстродействием в связи с применением излучающего (модулированное или импульсное излучение) диода в качестве источника излучения и фотодиодов в качестве приемников оптического излучения. Он обладает малым энергопотреблением, относительно невысокой стоимостью и большим ресурсом работы. Анализ спектра поглощения выбросов автотранспорта показал, что на выбранной длине волны отсутствует поглощение других газовых составляющих выброса.

Весь тракт распространения выбросов транспорта в газоанализатор надёжно защищен от фона, что позволяет не ставить узкополосные фильтры.

Список литературы

1. Агафонов И. Л. Методы анализа неорганических газов / Агафонов И. Л., Аманназаров А., Бескова Г. С. ; под ред. В. М. Немца. – С.Пб : Химия, 1993. – 560 с.
2. Артищева Н. В. Хемилюминесцентная реакция окиси азота и озона и ее аналитическое применение / Н. В. Артищева, С. А. Крапивина, В. А. Ершов // Научно-исследовательские работы членов всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева. – 1979. – С. 116–117.
3. Clough, P. N. and Thrush, V. A. (1966) Mechanism of chemiluminescent reaction between Nitric Oxide and Ozone. Dept. of physical chemistry, University of Cambridge, 12 p.
4. Челибанов В. П. Газоанализаторы для контроля атмосферного воздуха и промышленных выбросов / В. П. Челибанов, Л. Н. Исаев // Электроника. – 2008. – № 1. – С. 34–39.
5. Челибанов В. П. Аналитические приборы для экологии, промышленности и научных исследований : каталог / В. П. Челибанов, И. А. Зыкова. – С.Пб : Сезам-Принт, 2007. – 84 с.
6. Калвода Р. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Калвода. – М. : Химия, 1990. – 238 с.

References

1. Agafonov, I. L., Amannazarov, A. and Beskova, G. C. (1993) Methods of the analysis of inorganic gases. In: V. M. Nemets (Ed.). St. Petersburg: Chemistry, 560 p. [in Russian].
2. Artishcheva, N. V., Krapivina, S. A. and Ershov, V. A. (1979) Chemiluminescent reaction of oxide nitrogen and ozone and its analytical application. *Research works of members of all-Union chemical society named after D. I. Mendeleev*, pp. 116-117 [in Russian].
3. Clough, P. N. and Thrush, B. A. (1966) Mechanism of chemiluminescent reaction between Nitric Oxide and Ozone. Dept. of physical chemistry, University of Cambridge, 12 p.
4. Chelibanov, V. P. and Isaev, L. N. (2008) Gas analyzers for the control of atmospheric air and industrial emissions. *Electronica*, (1), pp.34-39 [in Russian].
5. Chelibanov, V. P. and Zykova, I. A. (2007) Analytical devices for ecology, industry and scientific researches: catalogue. St. Petersburg, Sezam-print, 84 p. [in Russian].
6. Kalvoda, R. (1990) Electroanalytical methods in the environment control. Moscow: Chemistry, 238 p. [in Russian].

Стаття надійшла до редакції 13.01.2014.

A. S. Antonov, *postgraduate*,

G. G. Ishanin, *Dr. Tech. Sc., professor*

St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (SPbNIU IFMO),
Kronverkskiy av., 49, St. Petersburg, 197101, Russia
antsasha@mail.ru

THE ANALYSIS OF THE MAIN METHODS FOR THE DETERMINATION OF NITROGEN DIOXIDE IN MOTOR VEHICLE EMISSIONS

The article describes the basics methods and analyzers based on them for the determination of nitrogen dioxide in the emissions of vehicles. The analysis of the method of chemiluminescent reaction of nitric oxide with ozone and the method of chemiluminescent reaction occurring on the surface of solid-state chemiluminescent probe, is carried out, the advantages and disadvantages of analyzers based on them are shown. The advantages and disadvantages of analyzers based on electrochemical sensors, with the description of operating principle of these sensors are shown. Critical analysis of the analyzer based on the method of optical absorption spectroscopy is made. The scheme and operating principle of the device offered as a new optical-electrogenic nitrogen dioxide analyzer are shown. Theoretical calculation of the possibility of the determination of minimum and maximum concentrations of nitrogen dioxide to control vehicle emissions with new optical-electrogenic gas analyzer is carried out.

Key words: chemiluminescent method, electrochemical method, method of optical absorption spectroscopy.