

В.А.Колесников, В.Ч.Лауринас, Я.Ж.Байсагов

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: kolesnikov.vladimir@gmail.com)*

Экспресс-анализ кислорода в инертных газах

В статье приведен обзор современных методов и средств контроля и экспресс-анализа примеси кислорода в нейтральных и инертных газах. Кроме того, даны краткие сведения о принципах действия и технических характеристиках приборов контроля, устанавливаемых в емкостях и магистралях, транспортирующих технически чистые нейтральные и инертные газы. В результате проведения теоретических и экспериментальных исследований разработаны блок-схема, основные узлы и определены конструктивные особенности экспресс-анализатора. Проведены экспериментальные исследования в лабораторных условиях разработанных и изготовленных основных узлов экспресс-анализатора.

Ключевые слова: анализ, кислород, контроль, инертные газы, методы.

Введение

Объем производства и потребления нейтральных и инертных газов в промышленности является важным фактором технического прогресса. Наблюдается значительное увеличение объемов производства инертных газов с каждым десятилетием.

Инертные газы широко используются в качестве защитной среды при сварке, резке и плавке активных и редких металлов и сплавов на их основе, алюминия, алюминиевых и магниевых сплавов, нержавеющей хромоникелевых жаропрочных сплавов и легированных сталей различных марок, а также при рафинировании металлов в металлургии.

В лабораторной практике при решении задач газового анализа широкое распространение получили масс-спектрометрические и газохроматографические средства измерений парциальных давлений составляющих смеси газов, обладающие высокой чувствительностью, точностью и разрешающей способностью. Однако развитие современной технологии металлургических предприятий, а также возрастающие потребности в чистых газах других отраслей — приборостроение, светотехническая, химическая и ряд других отраслей промышленности — требуют создания новых типов универсальных и специальных анализаторов для оперативного контроля микропримесей в чистых инертных газах.

К таким экспресс-анализаторам предъявляются требования, которым не удовлетворяют масс-спектрометрические и газохроматографические средства измерений. Это — обеспечение высокой чувствительности, селективности, быстродействия, малой погрешности при одновременном выполнении требований по простоте конструкции, технологичности, малой потребляемой мощности и низкой стоимости. Существенны также требования, связанные с обеспечением возможности работы приборов в составе информационно-измерительных, информационно-управляющих и информационно-вычислительных комплексов для автоматизации технологических процессов с проведением одновременных измерений во многих точках объекта.

Маркетинговые исследования, проведенные нами на кислородных станциях металлургических комбинатов, осуществляющих наряду с производством кислорода производство технически чистых инертных газов, показали особую актуальность разработки экспресс-анализатора микропримеси кислорода в нейтральных и инертных газах.

Таким образом, для широкого применения инструментального контроля микропримеси кислорода в магистралях с технически чистыми нейтральными и инертными газами, а также экспресс-анализа в емкостях необходимо универсальное измерительно-вычислительное устройство — прибор — надежный, простой в эксплуатации и обслуживании, относительно дешевый и в то же время по метрологическим показателям не уступающий трудоемким и сложным стандартным методам определения микропримеси, позволяющий производить расчеты с потребителем и обеспечивать максимальную безопасность при эксплуатации.

В настоящей работе проведен анализ существующих методов определения микропримесей кислорода в газовых смесях и приведены основные результаты, полученные нами при разработке данного вопроса.

Масс-спектральный метод

Этот метод основан на явлении дисперсии предварительно ионизованных молекул (ионов), отличающихся по отношению массы к их заряду ($m/e = \delta$ в электромагнитном поле в условиях высокого вакуума) [1–3]. Чувствительность, которую обеспечивают масс-спектрометрические методы, для различных случаев заключена в диапазоне от 10^{-8} моль.% до 10^{-3} моль.%. При этом диапазон 10^{-6} – 10^{-3} моль.% характеризует инструментальный, а диапазон 10^{-8} – 10^{-5} моль.% — комбинированный варианты метода. Группу комбинированных составляют методы, базирующиеся на сочетании масс-спектрометрических измерений с различными способами концентрирования и разделения (хроматография, криогенно-адсорбционное концентрирование, селективная диффузия и др.).

Достоинствами масс-спектрометрических методов анализа являются малое время установления показаний, высокая точность, линейность функции преобразования, хорошая избирательность, позволяющая создать газовые анализаторы для определения концентрации многих компонентов газовых смесей, возможность быстрого одновременного измерения нескольких компонентов газа одним прибором.

Однако масс-спектрометрические методы имеют и существенные недостатки. Они дорогостоящие, требуют высококвалифицированного обслуживания и потому не получили распространения в промышленности.

Хроматографический метод

Этот метод анализа является универсальным при анализе сложных газовых смесей. В колонку, заполненную сорбентом, подается проба анализируемой смеси и осуществляется ее движение вдоль наполнителя. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси они движутся вдоль хроматографической колонки с различной скоростью. В результате движения компонентов по слою сорбента с различной скоростью происходят разделение смеси и локализация компонентов в отдельных зонах. Эти зоны движутся вдоль слоя, и компоненты последовательно вытекают из колонки, их содержание регистрируется с помощью чувствительного детектора.

Таким образом, анализ сложной газовой смеси сводится к анализу ряда смесей более простого состава с последующим пересчетом полученных результатов [4]. Нижние границы определяемых содержаний компонент для хроматографических методов заключены в диапазоне от 10^{-5} % до 10^{-2} % мол.

Для определения микропримесей в ксеноне используется метод газовой хроматографии с высокочувствительным фотоионизационным детектором. В качестве разрядного газа используется гелий. Для микропримесей N_2 , O_2 , CH_4 в ксеноне были определены пределы обнаружения: кислород — $4 \cdot 10^{-5}$ %, азот — $2 \cdot 10^{-5}$ %, криптон — $1 \cdot 10^{-6}$ %, метан — $2 \cdot 10^{-6}$ %.

В ряде работ [5] показана перспективность применения спектрометрических и лазерных детекторов в газовой хроматографии. Отмечается, что возможна регистрация содержания примеси до 10^{-8} %. Рассматривая хроматографический метод анализа, следует подчеркнуть, что этот метод в настоящее время наиболее распространен на практике как в СНГ, так и за рубежом.

Однако большим препятствием в определении минимальных концентраций в инертных газах хроматографическим методом является получение сверхчистого газа-носителя. Недостатком хроматографических методов является также длительное время анализа.

Фотоколориметрические и магнитные анализаторы

Сущность фотоколориметрических методов заключается в регистрации изменений окраски различных химических веществ при их взаимодействии с молекулами примесного газа, т.е. это химические методы с физико-техническим детектированием протекания химических реакций [6, 7]. Метод не получил широкого распространения, хотя исследования в этом направлении продолжаются и в настоящее время [8].

Основным недостатком этого метода является необходимость предохранения окрашивающего вещества от действия более сильных реагентов, чем анализируемая примесь, а также от вымывания его потоком анализируемого газа.

Магнитные анализаторы получили наибольшее распространение среди автоматических анализаторов кислорода в газовой смеси [9, 10]. В основу действия этих приборов положены парамагнитные свойства кислорода, по которым он существенно отличается от других газов. Большинство газов яв-

ляются диамагнитными и только некоторые виды газов, а именно кислород, окислы азота и хлора, парамагнитны. Среди этих газов кислород имеет самый высокий показатель парамагнетизма, окислы азота и хлора — между 20–45 % этой величины. Магнитные методы имеют недостаточно высокую чувствительность (в объемных долях 10^{-1} – 10^{-2} %), обладают зависимостью показаний от положения в пространстве, а термомагнитные приборы, разработанные на их основе, имеют большое время выхода на режим (от 0,5 до 1,5 ч) и измерения.

Тепловые и акустические методы

Принцип действия тепловых газоанализаторов [11] основан на использовании теплопроводности газовой смеси или полезного теплового эффекта реакции каталитического окисления, значения которых зависят от концентрации определяемого компонента. Такие газоанализаторы имеют чувствительность порядка 10^{-3} %, но требуют термостатирования измерительной ячейки и недостаточно селективны, т.е. чувствительны не только к микропримеси азота и кислорода, но и к другим газам, обладающим отличной от основного газа теплопроводностью.

Акустические методы близки по чувствительности к магнитным методам и основаны на изменении параметров акустического резонатора при изменении концентрации в газе [12–14]. Так, в [14] предложен ультразвуковой УЗ-газоанализатор. Внутри корпуса помещаются источник излучения, преобразователь и детектор звукового сигнала, а также схемы обработки, нормализации сигнала и схема индикации измерительной информации. Принцип действия УЗ-газоанализатора основан на зависимости параметров УЗ-излучения от уровня содержания анализируемого газа в среде распространения данного излучения. Используются также комбинированные методы акустического анализа [15].

Электрохимические методы

Эти методы [16–20] основаны на измерении электродвижущей силы, генерируемой гальванической ячейкой, например, кислорода на основе твердого или жидкого электролита и являющейся функцией разности концентраций кислорода в анализируемом газе и эталонной смеси. Электрохимические анализаторы обладают очень высокой чувствительностью. Эксплуатируются приборы для измерения микросодержания кислорода в аргоне ГЛ-5108 с пределами измерений от 0 до $5 \cdot 10^{-4}$ % и от 0 до $1 \cdot 10^{-4}$ %. Электрохимические анализаторы имеют малые размеры, вес, просты по конструкции, но наличие водорода и горючих примесей приводит к неконтролируемым погрешностям измерений. При длительном пропуске такого газа через электрохимическую ячейку происходит «отравление» вещества электролита и ячейка становится непригодной для дальнейшей работы. В анализаторах с ячейками из твердого электролита необходимо измерять и стабилизировать температуру в ячейке и обязательно использовать сравнительный газ с известной концентрацией кислорода.

Последние годы характеризуются большим количеством созданных сенсоров электрохимического типа, однако практически всем им присущи недостатки, отмеченные выше.

Методы атомного и молекулярного спектрального анализа

Методы атомного и молекулярного спектрального анализа (АСА и МСА) получили наибольшее применение как в промышленности, так и в лабораторной практике. Эти методы отличаются высокой чувствительностью до 10^{-5} %, разрабатываемые на их основе приборы сравнительно просты, имеют малую стоимость и не требуют больших трудозатрат на профилактические работы при эксплуатации.

По методам спектрального анализа имеется много монографий и обзоров, среди них есть уже ставшие классическими [21–25]. Методы АСА и МСА до сих пор остаются развивающейся ветвью аналитических методов [26–31]. Создание на их основе приборов с предельной чувствительностью и широким диапазоном измеряемых концентраций имеет свои специфические особенности и трудности. АСА и МСА классифицируют по целям анализа (качественный и количественный) и по типам спектров (эмиссионный, адсорбционный и люминесцентный) [32–34].

В люминесцентных методах АСА и МСА производится детектирование слабого вторичного излучения атомов и молекул, возбужденных оптическим излучением с более короткой длиной волны или другими источниками (теплом, током и пр.).

Комбинированные методы газового анализа

Наметившаяся в последнее время тенденция в разработке газоаналитических приборов и систем показывает, что существенного повышения надежности, точности, разрешающей способности анализатора можно добиться путем разработки устройств с использованием нескольких из перечисленных выше методов. Так, например, объединение акустических методов анализа с оптическими привело к разработке оптико-акустических ячеек [35] с чувствительностью более высокой, чем ячейки на каждом из этих методов в отдельности; газохроматографические средства анализа уже давно, наряду с традиционным разделением компонент газовой смеси за счет различного их взаимодействия с поверхностью адсорбента, комбинируют (для детектирования этих компонент) с измерительными ячейками по теплопроводности, магнитными и другими детекторами.

Люминесцентные методы анализа обладают более высокой чувствительностью по сравнению с эмиссионным и адсорбционным методами анализа, и их можно, в некоторой степени условно, считать объединением этих двух классических спектральных методов, поскольку наблюдение люминесценции сопровождается как возбуждением атомов и молекул (спектры поглощения), так и испусканием ими света (эмиссия) [25]. Тенденция к объединению укрепляется широким внедрением в методы спектрального анализа микропроцессорной и вычислительной техники, которая включается в состав газоанализаторов и позволяет комбинировать различные физико-технические методы не только путем конструктивных решений конкретных вариантов измерительных ячеек, но и посредством разработки соответствующих алгоритмов процесса измерения и обработки результатов программным способом [36, 37].

Анализ кислорода в нейтральных и инертных газах

Чувствительность при определении кислорода в аргоне эмиссионным методом ниже, чем в гелии и неоне и не превышает сотой доли процента. На рисунке 1 [21] приведены градуировочные кривые для определения кислорода в инертных газах. Малый наклон градуировочных кривых и отклонение их от прямолинейности в области малых концентраций обусловлены наличием фона и небольшим количеством примесей кислорода, остающихся даже после ее промывки чистым инертным газом. В [21] отмечается, что существуют определенные возможности повышения чувствительности эмиссионного метода анализа микропримесей кислорода в аргоне.

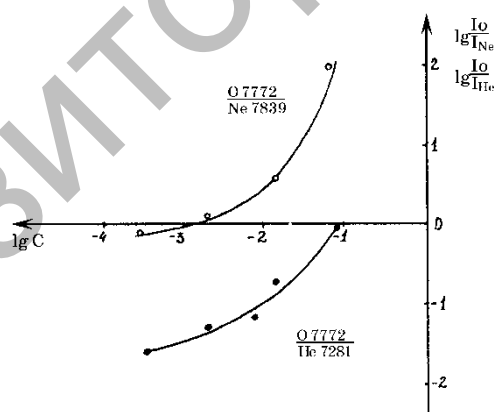


Рисунок 1. Градуировочные кривые для определения кислорода в гелии и неоне [21]

Однако даже при повышении чувствительности метода по кислороду на два порядка анализатор при аттестации аргона на металлургических предприятиях будет работать в области минимальных концентраций. Поскольку стенки разрядной трубки и газовые тракты анализатора неизбежно будут адсорбировать кислород, а затем случайным образом отдавать его потоку газа, то при длительной работе в области малых концентраций надежность измерения примеси кислорода эмиссионным блоком может оказаться низкой. С этой точки зрения целесообразно осуществлять параллельный анализ аргона на микропримесь кислорода вторым блоком. Основной задачей эмиссионного блока в таком двоярном анализаторе будут прецизионные измерения микроконцентрации азота.

Если руководствоваться соображениями простоты конструкции дополнительного блока и получением на нем максимальной чувствительности по кислороду, то из рассмотренных методов наибо-

лее подходящими для разработки этого блока являются электрохимический и люминесцентный методы анализа. Электрохимические методы на сегодняшний день хорошо разработаны, но отмеченные выше недостатки ограничивают их применение. Поэтому целесообразно провести разработку дополнительного блока на основе более перспективного люминесцентного метода анализа. Избирательность люминесцентного метода, основанного на динамике тушения кислородом люминесценции органических красителей, аналогична избирательности магнитных методов анализа. Из обычных газов только кислород вызывает тушение люминесценции органических молекул. Присутствие других газов, например, азота, водорода, гелия, аргона, углекислого газа, при любых давлениях не влияет на измерение парциального давления кислорода. Быстродействие метода целиком зависит от транспортного запаздывания, а после доставки анализируемого газа в измерительную кювету — от «пропитки» чувствительного элемента и составляет без учета транспортного запаздывания не более 0,1 с. Высокая избирательность люминесцентного метода, а также возможность возбуждения датчика при любых давлениях значительно упрощают градуировку и поверку анализатора, например, путем измерений парциальных давлений кислорода при различных давлениях во время откачки камеры с люминесцентным датчиком.

В [21] отмечается, что максимальная относительная чувствительность анализа (порядка 10^{-3} – 10^{-5} %) при определении кислорода в инертных газах может быть достигнута лишь при больших давлениях газа в разрядной трубке. При этом оказывается, что в широких разрядных трубках увеличение давления приводит к контракции столба разряда и к значительному снижению интенсивности излучения, поэтому невыгодно зажигать разряд при давлениях больше, чем 2,7 кПа. Относительная чувствительность в этих условиях не превышает сотых долей процента. В узких капиллярах (диаметр 0,5–1 мм) увеличение давления не снижает яркость излучения и позволяет определять содержание примесей азота от 10^{-3} % до 10^{-5} %.

В [38] также исследовались спектры аргона с примесью азота, возбуждение разряда осуществлялось напряжением с частотой 50 Гц. В ультрафиолетовом диапазоне были обнаружены интенсивные аналитические спектральные линии азота. Наиболее интенсивным оказался дублет линий азота в области $\lambda = 336$ нм. При концентрации азота 0,003 % отношение сигнал/фон на длине волны $\lambda = 336$ нм составило ~18. При возбуждении аргона мощностью 40 Вт интенсивность линий увеличивалась примерно в три раза. В [21] было отмечено, что интенсивность полос азота, содержащегося в аргоне, сильно зависит от давления смеси и для каждого интервала концентраций азота в аргоне надо подбирать давление газа в разрядной трубке.

Кроме того, для расширения диапазона измерений эмиссионного блока в сторону малых концентраций — до 10^{-4} % предпочтительным является высокочастотный разряд при повышенных давлениях в разрядной трубке.

В настоящее время работы по люминесцентным датчикам кислорода продолжаются. Так, в [39] описано устройство для измерения концентрации кислорода в жидкостях и газах по интенсивности замедленной флуоресценции. Люминесцентный сенсор выполнен в виде тонкослойного пленочного полимерного материала с люминофором, представляющим собой донорно-акцепторную пару.

В [40] определены константы скорости тушения возбужденных электронных состояний молекул молекулярного кислорода с помощью измерения кинетики фотосенсибилизированной люминесценции синглетного молекулярного кислорода.

Описание экспериментальной установки

Для проведения исследований по люминесцентному методу была изготовлена вакуумная камера, внешний вид которой представлен на рисунке 2. В камере имеется три окна: для подачи возбуждающего излучения, для приема излучения фосфоресценции и для вспомогательных целей. Геометрическое расположение окон по поперечному разрезу представлено на рисунке 3. Камера с двух сторон закрыта фланцами, в которые впаиваются штуцеры для подвода анализируемого газа и откачки камеры.

Откачка камеры проводилась вакуумной установкой, состоящей из форвакуумного насоса ВН 461 М и высоковакуумной паромасляной установки ВВУ. Давление в камере измерялось вакуумметром ВИТ-1А с термомпарным преобразователем ПМТ-2. Внутри камеры на специальных держателях можно закреплять кювету, наполненную веществом, способным фосфоресцировать (кислородный датчик). Внутренняя поверхность вакуумной камеры была зачернена.

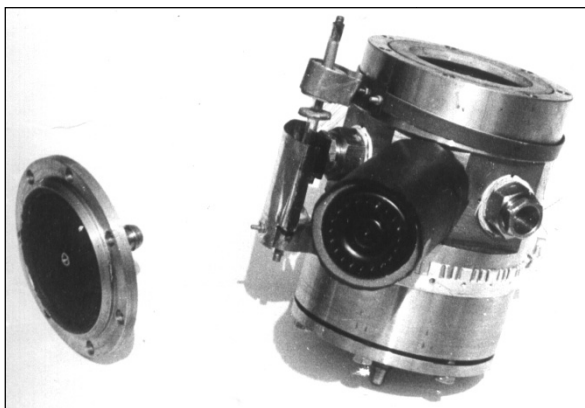
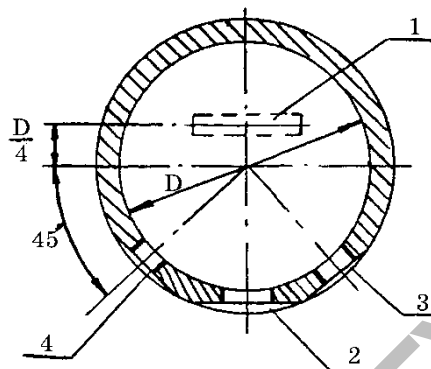


Рисунок 2. Внешний вид вакуумной камеры



1 — люминесцентный датчик; 2 — окно фотоприемника;
3 — вспомогательное окно; 4 — окно возбуждающего импульса

Рисунок 3. Геометрическое расположение окон по разрезу вакуумной камеры

Возбуждение светом кислородного датчика осуществлялось от импульсной лампы ИСП-250, через которую проводился разряд 18 параллельно соединенных конденсаторов с общей емкостью 36 мкФ (рис. 4) при срабатывании схемы запуска. Контроль напряжения, до которого заряжались конденсаторы перед формированием возбуждающего импульса, осуществлялся киловольтметром С53. Дроссель L служит для формирования фронтов электрического тока через лампу. Длительность импульса электрического напряжения на электродах ИСП-250 составляла 400 мкс. Схема запуска показана на рисунке 5 и обеспечивала подачу импульсного высокого напряжения 9–12 кВ на поджигающий электрод ИСП-250 при подаче на вход схемы импульса длительностью 1,5 мс и амплитудой около 10 В.

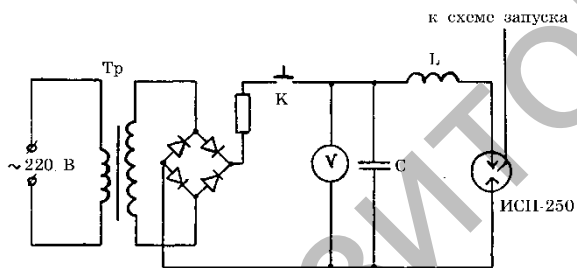


Рисунок 4. Схема питания импульсной лампы ИСП-250

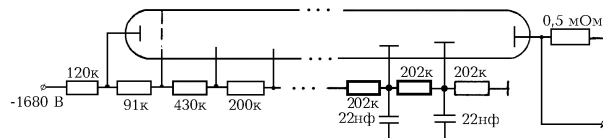


Рисунок 5. Схема включения ФЭУ-118

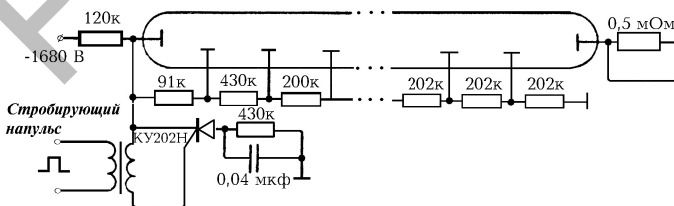


Рисунок 6. Схема «запирания» ФЭУ-118

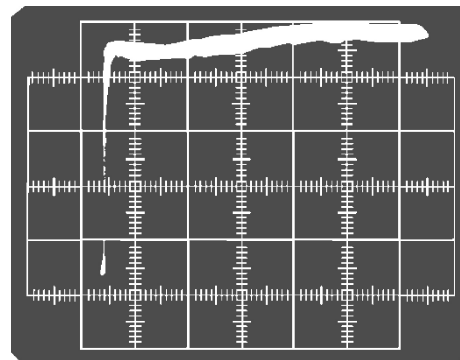


Рисунок 7. Сигнал прямой засветки фотоприемника возбуждающим световым импульсом

Для приема излучения фосфоресценции использовался ФЭУ-118, схема включения которого представлена на рисунке 5, при этом была определена возможность применения электрического изменения чувствительности ФЭУ от засветки прямым возбуждающим светом с помощью схемы (рис. 6). Если возбуждающее и приемное окна вакуумной камеры не закрыты светофильтрами, то на выходе ФЭУ получаем сигнал, представленный на рисунке 7, из которого видно, что электрическое запираение фотоприемника сопровождается появлением на выходе ФЭУ «хвоста», природа которого должна быть выяснена, поскольку «хвост» может наблюдаться как за счет конечного времени восстановления фотокатода ФЭУ после засветки, так и за счет медленного остывания плазмы в лампе ИСП-250.

С целью выяснения природы ложного сигнала отсекание прямого светового потока производилось с помощью механического затвора типа «Момент», установленного перед фотокатодом ФЭУ с электромеханическим управлением от катушки пневмоклапана П-ЭПК-04.

Внешний вид механического затвора с приводом представлен на рисунке 8, а схема включения затвора на время 60 мс — на рисунке 9. Осциллограмма сигнала с ФЭУ при постоянной подсветке через окно возбуждения естественным светом показала, что затвор имеет задержку не менее 15 мс, которая определяется массой сердечника и конструкцией катушки электропривода, а также напряжением питания этой катушки. При хорошо отлаженном затворе и его приводе стабильность открывания затвора составляет 0,1 мс, что достаточно для проведения измерений. При обеспечении соответствующей задержки (~14 мс) запуска импульсной лампы сигнал на выходе фотоприемника в случае механического отсекания светового потока повторяет сигнал при электрическом запираении. Следовательно, «хвост» определяется процессами остывания плазмы. Кроме этого, электрическое запираение ФЭУ для предохранения от засветки фотокатода обеспечивает практически такую же эффективность защиты, как и механические отсекатели.

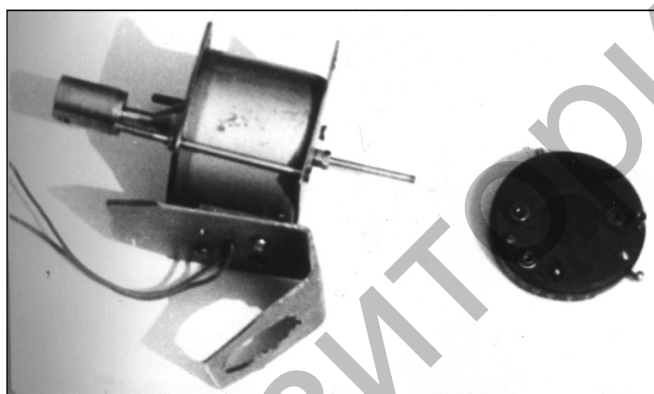


Рисунок 8. Внешний вид механического отсекателя (затвора) возбуждающего светового импульса

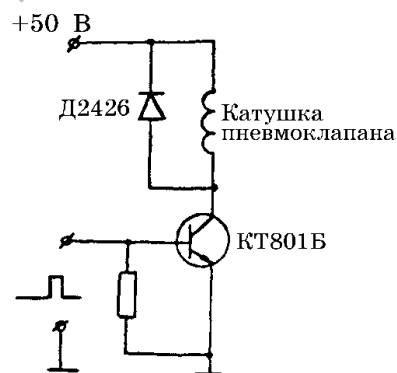
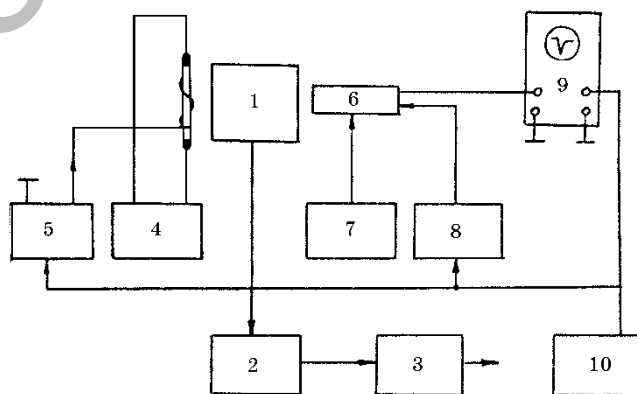


Рисунок 9. Схема открывания затвора на время 60 мс



1 — вакуумная камера; 2 и 3 — диффузионный и форвакуумный насосы; 4 — схема питания ИСП-250; 5 — схема запуска; 6 — ФЭУ; 7 — источник питания ФЭУ; 8 — схема стробирования ФЭУ; 9 — осциллограф; 10 — синхронизатор

Рисунок 10. Блок-схема экспериментальной установки по люминесцентному методу анализа

Величину «хвоста» можно значительно уменьшить применением светофильтров в возбуждающем и приемном окнах вакуумной камеры. При установке на возбуждающем окне зеленого светофильтра, а на приемном — красного величина «хвоста» становится настолько малой, что его наличием при проведении измерений можно пренебречь. Блок-схема экспериментальной установки по люминесценции изображена на рисунке 10. Общая синхронизация всех блоков установки осуществлялась от генератора Г5–54, а запись сигнала фосфоресценции — на запоминающем осциллографе С8–9А. Запуск осциллографа, импульсной лампы и схемы электрического запираания ФЭУ производился одновременно, причем длительность импульса запираания ФЭУ составляла 2 мс (определялась из условия минимума ложного сигнала), а длительность остальных синхронизирующих импульсов — 100 мкс.

*Люминесцентный экспресс-анализатор микропримеси кислорода
в нейтральных и инертных газах*

На основании анализа результатов проведенных исследований разработаны принципиальные электрические схемы, конструкторская документация на изготовление опытного образца, алгоритмическое и программное обеспечение.

К основным узлам прибора относятся: люминесцентная ячейка; усилитель сигнала люминесценции с фотоприемника; плата индикации; плата центрального процессора; устройство управления и ввода информации; жидкокристаллический дисплей; блок питания.

Предварительные опытно-экспериментальные исследования и конструктивная проработка прибора позволили детализировать конструкцию и определить базовую схему состава экспресс-анализатора. На основе схемы состава разрабатывалась подробная компоновка составных частей прибора, расположение органов управления и индикации. В ходе разработки было выбрано, что метод обработки первичного сигнала и его преобразование в показания концентрации кислорода будет программно-цифровым. Этот метод обеспечивает малую аппаратную погрешность и высокое быстродействие измерительной электронной схемы. Особое внимание при разработке было уделено двум узлам прибора — люминесцентной ячейке и пневматической схеме стабилизации расхода газа. Блок-схема разработанного люминесцентного экспресс-анализатора микропримеси кислорода в нейтральных и инертных газах приведена на рисунке 11.

Был разработан проект «Программы и методики испытаний» для проведения предварительных внутренних испытаний разработанного средства измерения ЭАК-7723 — экспресс-анализатора кислорода. Программа включила в себя испытания метрологических характеристик как в нормальных условиях, так и при воздействии внешних факторов, таких как температура, вибрации, влажность, влияние условий хранения и транспортирования. Также проверялась устойчивость прибора к воздействию высокой и низкой температуры — от +50 °С до –50 °С в условиях консервации и хранения. Проверке подвергались и параметры электрической безопасности при эксплуатации прибора.

Разработана методика поверки, изготовлены два опытных образца экспресс-анализатора ЭАК-7723. На основе разработанной метрологической схемы и проекта «Программы и методики испытаний» проведены предварительные испытания экспресс-анализатора ЭАК-7723, которые подтвердили правильность выбора технически и решений, а также соответствие технических характеристик анализатора требованиям технической спецификации.

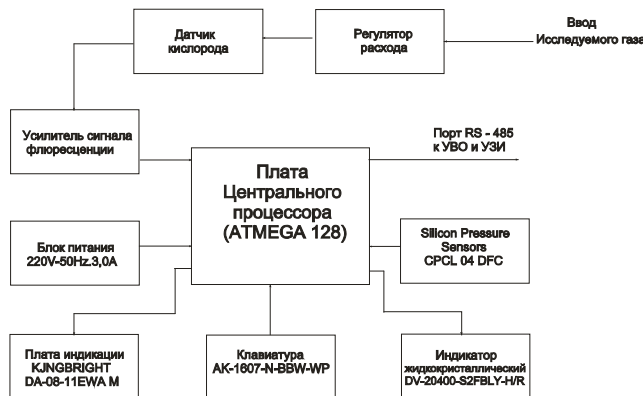


Рисунок 11. Блок-схема люминесцентного экспресс-анализатора микропримеси кислорода в нейтральных и инертных газах

*Опытный образец люминесцентного экспресс-анализатора
микропримеси кислорода в нейтральных и инертных газах*

Опытные образцы экспресс-анализатора изготавливались на собственной производственной базе и получили рабочий шифр ЭАК-7723 (рис. 12).



Рисунок 12. Внешний вид экспресс-анализатора кислорода в инертных газах

Заключение

Разработанный экспресс-анализатор позволяет решить актуальную проблему контроля качества инертных газов, которые широко используются в качестве защитной среды при сварке, резке и плавке активных и редких металлов и сплавов на их основе, алюминия, алюминиевых и магниевых сплавов, нержавеющей хромоникелевых жаропрочных сплавов и легированных сталей различных марок, а также при рафинировании металлов в металлургии.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения в промышленную эксплуатацию разработанного экспресс-анализатора на типовом производстве аргона составляет около 2,0 млн тенге на один прибор, так как срок окупаемости составляет в среднем 1 год.

Разработанный экспресс-анализатор по своим техническим характеристикам соответствует лучшим образцам, предлагаемым зарубежными компаниями, и конкурентоспособен по стоимости, что соответствует Стратегии индустриально-инновационного развития нашей страны. Реализация разработанного экспресс-анализатора на предприятиях горно-металлургического комплекса позволит внести вклад в увеличение казахстанского содержания предлагаемых наукоемких и высокотехнологичных товаров и услуг.

Список литературы

- 1 Стратегия индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2003–2015 годы / Утв. Указом Президента Республики Казахстан от 17 мая 2003 года № 1096 // [ЭР]. Режим доступа: http://ru.government.kz/docs/u031096_20030517.htm
- 2 Рафальсон А.Э., Шерешевский А.М. Масс-спектрометрические приборы. — М.: Наука, 1968. — 234 с.
- 3 Джейрам Р. Масс-спектрометрия. Теория и приложения. — М.: Мир, 1969. — 139 с.
- 4 Франко Р.Т., Кадук Б.Г., Кравченко А.А. Газоаналитические приборы и системы. — М.: Машиностроение, 1983. — 164 с.
- 5 Спектроскопические методы определения следов элементов / Под ред. Дж.Вайнфорднера. — М.: Мир, 1974. — 217 с.
- 6 А.с. № 871045. СССР. МКИ СО1N 21/27. Фотоколориметрический анализатор // Герценштейн Ф.Э., Казачков В.Г., Казачкова Ф.А. — 1982.
- 7 Giuliani I.F., Wohltjen H., Larvis N.L. Reversible optical waveguide sensor for ammonia vapors // Opt. Lett. — 1983. — Vol. 8, № 1. — P. 54–58.
- 8 Gas detector: Патент 2329017 Великобритания, МПК6 G01N 31/22, Wallwork T.; Crendostar Distribution Ltd. — № 9719050.8; заявл. 08.09.97, опубл. 10.03.99.

- 9 А.с. № 949482. СССР. МКИ С01N 27/72. Магнитный анализатор // Бруненко В.Л., Кравченко А.А., Сморгачев В.И. — 1982.
- 10 Brode H. Gasanalyse mittels Paramagnetismus. Messen Stelleru und Regeln Cherm. Fehn., Bd2. — Berlin, 1980. — P. 71–94.
- 11 Сёдабуру С., Кадзуо О. Тепловые газоанализаторы // Денси Гидзюцу. — 1982. — Vol. 24, № 5. — С. 11–13.
- 12 Авт. свид. № 832447. СССР. МКИ С01N 29/00. Акустический газоанализатор // Новиков Л.В., Громов Ю.И., Семенов А.Г. — 1981.
- 13 А.с. № 853520. СССР. МКИ С01N 29/00. Акустический газоанализатор // Григорьев Б.С., Меньшиков В.Г., Захаров И.И. — 1981.
- 14 Ultrasonic gas measuring device incorporating efficient display: Пат. 5452621, США, МПК6 G01N 29/00, Ayiesworth Alonzo C., Miller Gregori R.; Puritan-Bennet Corp. — № 253302; заявл. 03.06.94, опубл. 26.09.95; НПК 73/86481.
- 15 Старовойтов В.С., Трушин С.А., Чураков В.В. Оптико-акустический газоанализатор многокомпонентного загрязнения воздуха на основе $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазера // ЖПС. — 1999. — Т. 66, № 3. — С. 345–351.
- 16 Альперин В.З., Конник Э.И., Кузьмин А.А. Современные электрохимические методы и аппаратура для анализа газов в жидкостях и газовых смесях. — М.: Химия, 1975. — 326 с.
- 17 Пинхусевич Р.Л., Патрушев Ю.Н. Применение электролитных ячеек для анализа состава газов // Приборы и системы управления. — 1976. — № 11. — С. 32–33.
- 18 Messanordnung zur Bestimmung Von Gasbestandteilen in Gasmischen; Пат. 19652968, ФРГ, МПК6, G01N 27/406, G01N 27/41/Prieta C., Hoctrel G., Schmidel C., Kitiratsehky P., Schulte Th., Wiemhoefer H.-D.; R.Bosch Gmb H. — № 19635494.3; заявл. 02.09.96, опубл. 19.12.96.
- 19 Potentiometrischer CO₂-Sensor; Пат. 19709339, Германия, МПК6 G01N 27/407 / Bruser V.; Zirox Sensoren; Elektronik Gmb H. — № 19709339, заявл. 07.03.97, опубл. 10.09.98.
- 20 Solid electrolyte gas sensor: Пат 2316188, Великобритания, МПК6 G01N 27/407 /Peat R., Hooper A., Bones K., Ayres C., AEA Technology pic. — № 9716627.6; заявл. 06.08.97, опубл. 18.02.98.
- 21 Бочкова О.П., Шрейдер Е.Я. Спектральный анализ газовых смесей. — М.: Физматгиз, 1963. — 307 с.
- 22 Ельшиевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962. — 182 с.
- 23 Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.Н. Техника и практика спектроскопии. — М.: Наука, 1976. — 375 с.
- 24 Львов Б.В. Атомно-адсорбционный спектральный анализ. — М.: Наука, 1966. — 128 с.
- 25 Зайдель А.Н. Атомно-флуоресцентный анализ. — М.: Наука, 1980. — 187 с.
- 26 Патент России. № 1494712. Оптический газоанализатор // Булгаков А.Б., Томский политех. ин-т. Оpubл. 15.12.94.
- 27 Патент России. № 2044303. Газоанализатор // Повхан Т.И., Семере Г.Г. Оpubл. 20.09.95.
- 28 Патент России. № 94037443. Оптический газоанализатор // Новиков В.А., Новиков Р.В. Оpubл. 27.05.97.
- 29 Патент России. № 96108421. Оптический адсорбционный газоанализатор // Гамарц Е.М., Добромыслов Л.А., Крылов В.А., РНИИ «Электростандарт». Оpubл. 27.07.98.
- 30 Смирнова Е.В., Прокончук С.И., Балбекина Н.Г. Выбор аналитических линий при атомно-эмиссионном анализе в условиях спектральных помех // ЖПС. — 1999. — Т. 66, № 6. — С. 748–753.
- 31 Нагулин К.Ю., Гильмутдинов Х. Пространственное распределение интенсивности излучения в источниках для атомно-адсорбционной спектрометрии // ЖПС. — 2000. — Т. 67, № 2. — С. 143–148.
- 32 Патент России. № 2025718. Многоканальный газоанализатор // Похван Т.И., Козубовский В.Р., Беца В.В. Оpubл. 30.12.94.
- 33 Патент России. № 2035717. Корреляционный анализатор газов // Дунаев В.Б. Оpubл. 20.05.95.
- 34 Патент России. № 94007971. Устройство для измерения содержания газа // Городецкий А.К., Кубышкин В.Н., Вохонцев В.М. Оpubл. 27.10.95.
- 35 Patel N.D., Mago V.K., Kartha V.B. Infrared analysis by laser optoacoustic techniques // Proc. Super. Infraree Technol. an Jstrum: Bomlog March. — 1980–81. — № 5. — P. 436–441.
- 36 Micromachined photoirization detector: Патент 5855850, США, МПК6 G01N 21/01. Sittler F., Rosemount Analytical Inc. — № 536837, заявл. 29.09.95, опубл. 05.01.99.
- 37 Micromachined inferential optothermsl gas sensor: Патент 5861545, США, МПК6 G01N 7/00. Mood A.; Honeywell Inc. — № 55841, заявл. 06.04.98, опубл. 19.01.99.
- 38 Сиваков М.А., Викентьев В.К., Гусев В.И. Применение тлеющего разряда при спектральном анализе малых примесей газов в аргоне: Сб. науч. тр. Гиредмета. — М., 1980. — Т. 95. — С. 123–137.
- 39 Патент России. № 2156969. Устройство для измерения концентрации кислорода в жидкостях и газах // Осин Н.С., Соколов А.С., Михайлов В.А., ГосНИИ биологического приборостроения. Оpubл. 27.09.2000.
- 40 Крук Н.Н., Короткий А.А. Определение константы скорости тушения кислородом возбужденных состояний молекул по люминесценции синглетного кислорода // ЖПС. — 2000. — Т. 6, 7, № 3. — С. 401–404.

В.А.Колесников, В.Ч.Лауринас, Я.Ж.Байсағов

Инертті газдағы оттегіні жедел талдау

Мақалада инерттік және техникалық таза бейтарап газдар оттегінің қоспасын жедел талдау және құралдарын бақылау, тораптық және ыдыстарға орнатылатын, сонымен қатар әрекет ету қағидалары туралы мәліметтер және бақылау приборларының техникалық сипаттамаларына қазіргі әдістермен шолу өткізілген. Теориялық және эксперименттік зерттеулер жүргізу нәтижесінде блок-схема өңделген, экспресс-талдаудың негізгі түйіндері және конструктивті ерекшеліктері анықталған. Экспресс-талдаудың негізгі түйіндері дайындалған және зертханалық жағдайларда өткізілген тәжірибелік зерттеулер өңделген.

V.A.Kolesnikov, V.Ch.Laurinas, Ya.Zh.Baisagov

The oxygen express analysis in inert gases

The review of modern methods and control devices and the express analysis of an impurity of oxygen in neutral and inert gases, and also short data on principles of action and technical characteristics of devices of the control established in capacities and highways, transporting technically pure neutral and inert gases is spent. As a result of carrying out theoretical and experimental researches the block diagramme, the basic knots is developed and design features of the express analyzer are defined. Experimental researches in laboratory conditions of the developed and made basic knots of the express analyzer are spent.

References

- 1 Strategy of Industrial and Innovation Development of Kazakhstan for 2003–2015, approved by the President of the Republic of Kazakhstan at May, 17, 2003, No. 1096.
- 2 Rafal'son A.E., Shereshevskiy A.M. *Mass spectrometric devices*, Moscow: Nauka, 1968, 234 p.
- 3 Dzheyram R. *Mass spectrometry. Theory and applications*, Moscow: Mir, 1969, 139 p.
- 4 Franko R.T., Kaduk B.G., Kravchenko A.A. *Gas analysis devices and systems*, Moscow: Mashinostroenie, 1983, 164 p.
- 5 Spectroscopic methods for the determination of trace elements, Ed. by J.Vaynfordner, Moscow: Mir, 1974, 217 p.
- 6 Copyright certificate No. 871045. USSR. MKI SO1N 21/27. *Photocolorimetric analyzer*, Gertsenshtein F.E., Kazachkov V.G., Kazachkova F.A., 1982.
- 7 Giuliani I.F., Wohltjen H., Larvis N.L. *Opt. Lett.*, 1983, 8, 1, p. 54–58.
- 8 *Gas detector*: Patent 2329017 United Kingdom, MPK6 G01N 31/22, Wallwork T.; Crendostar Distribution Ltd., No. 9719050.8; declared 08.09.97, publ. 10.03.99.
- 9 Copyright certificate number 949482. USSR. MKI S01N 27/72. *Magnetic analyzer*, Brunenko V.L., Kravchenko A.A., Smorchkov V.I., 1982.
- 10 Brode H. *Gas analyse mittels. Paramagnetismus*. Messen Stelern und Regeln Cherm. Fehn., Bd2., Berlin, 1980, p. 71–94.
- 11 Sodzaburo S., Kadzuo O. *Dance Gidzyutsu*, 1982, 24, 5, p. 11–13.
- 12 Copyright certificate number 832447. USSR. IPC C01N 29/00. *Acoustic analyzer*, Novikov L.V., Gromov Yu.I., Semenov A.G., 1981.
- 13 Copyright certificate number 853520. USSR. MKI S01N 29/00. *Acoustic analyzer*, Grigor'yev B.S., Men'shikov V.G., Zakharov I.I., 1981.
- 14 *Ultrasonic gas measuring device incorporating effocient display*: Patent 5452621, USA, MPK6 G01N 29/00, Ayiesworth Alonzo C., Miller Gregori R.; Puritan-Bennet Corp., No. 253302; declared 03.06.94, publ. 26.09.95; NPK 73/86481.
- 15 Starovoytov V.S., Trushin S.A., Churakov V.V. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1999, 66, 3, p. 345–351.
- 16 Al'perin V.Z., Konnik E.I., Kuz'min A.A. *Modern electrochemical methods and apparatus for analysis of gases in liquids and gas mixtures*, Moscow: Khimiya, 1975, 326 p.
- 17 Pinkhusevich R.L., Patrushev Yu.N. *Instruments and Control Systems*, 1976, 11, p. 32–33.
- 18 *Messanordnung zur Bestimmung Von Gasbestandteilen in Gasgemischen*; Patent 19652968, Germany, MPK6, G01N 27/406, G01N 27/41, Prieta C., Hoctrel G., Schmidel C., Kitiatsehky P., Sehulte Th., Wiemhoefer H.-D.; R.Bosch Gmb H., No. 19635494.3; declared 02.09.96, publ. 19.12.96.
- 19 *Potentiometrischer CO₂-Sensor*; Patent 19709339, Germany, MPK6 G01N 27/407, Bruser V.; Zirox Sensoren; Elektronik Gmb H., No. 19709339, declared 07.03.97, publ. 10.09.98.
- 20 *Solid electrolyte gas sensor*: Patent 2316188, United Kingdom, MPK6 G01N 27/407, Peat R., Hooper A., Bones K., Ayres C., AEA Technology pic., No. 9716627.6; declared 06.08.97, publ. 18.02.98.
- 21 Bochkova O.P., Shreyder Ye.Ya. *Spectral analysis of gas mixes*, Moscow: Fizmatgiz, 1963, 307 p.
- 22 Yel'yashevich M.A. *Atomic and molecular spectroscopy*, Moscow: Fizmatgiz, 1962, 182 p.

- 23 Zaydel' A.N., Ostrovskaya G.V., Ostrovskiy Yu.N. *Technique and Practice spectroscopy*, Moscow: Nauka, 1976, 375 p.
- 24 L'vov B.V. *Atomic-absorption spectral analyze*, Moscow: Nauka, 1966, 128 p.
- 25 Zaydel' A.N. *Atomic fluorescence analysis*, Moscow: Nauka, 1980, 187 p.
- 26 Russian patent. Number 1494712. *Optical analyzer*, Bulgakov A.B., Tomsk Polytechnic Institute, publ. 15.12.94.
- 27 Russian patent. No. 2044303. *Analyzer*, Povkhan T.I., Semere G.G., publ. 20.09.95.
- 28 Russian patent. No. 94037443. *Optical analyzer*, Novikov V.A., Novikov R.V., publ. 27.05.97.
- 29 Russian patent. No. 96108421. *Optical adsorption analyzer*, Gamarts Ye.M., Dobromyslov L.A., Krylov V.A., Russian Scientific Research Institute «Electrostandard», publ. 27.07.98.
- 30 Smirnova Ye.V., Prokopchuk S.I., Balbekina N.G. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1999, 66, 6, p. 748–753.
- 31 Nagulin K.Yu., Gil'mutdinov Kh. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2000, 67, 2, p. 143–148.
- 32 Russian patent. No. 2025718. *Multichannel analyzer*, Pokhvan T.I., Kozubovskiy V.R., Betsa V.V., publ. 30.12.94.
- 33 Russian patent. No. 2035717. *Correlation gas*, Dunayev V.B. Published 20.05.95.
- 34 Russian patent. No. 94007971. *Device for measuring the gas content*, Gorodetskiy A.K., Kubyshkin V.N., Vokhontsev V.M., publ. 27.10.95.
- 35 Patel N.D., Mago V.K., Kartha V.B. *Proc. Super. Infrared Technol. an Justrum*: Bomlog March, 1980–81, 5, p. 436–441.
- 36 *Micromachined photoirization detector*: Patent 5855850, USA, MPK6 G01N 21/01. Sittler F., Rosemount Analytical Inc., No. 536837, declared 29.09.95, publ. 05.01.99.
- 37 *Micromachinel inferential optothermsl gas sensor*: Patent 5861545, USA, MPK6 G01N 7/00. Mood A.; Honeywell Inc., No. 55841, declared 06.04.98, publ. 19.01.99.
- 38 Sivakov M.A., Vikent'yev V.K., Gusev V.I. *Application of glow discharge in the spectral analysis of small impurities in argon gas*, Proceedings of Sci. Inst. of rear metals, Moscow, 1980, 95, p. 123–137.
- 39 Russian patent. No. 2156969. *An apparatus for measuring oxygen concentration in gases and liquids*, Osin N.S., Sokolov A.S., Mikhaylov V.A., Research Institute for Biological Instrumentation, publ. 27.09.2000.
- 40 Kruk N.N., Korotkiy A.A. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2000, 6, 7, 3, p. 401–404.