НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ

УДК 543.422:543.422.3 DOI: 10.17586/0021-3454-2020-63-9-847-856

ОПТИКО-АБСОРБЦИОННЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПДК ФРЕОНОВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ И ЖИЛОЙ ЗОН

Ю. Н. Снытко¹, Л. А. Конопелько², Е. П. Тюрикова²

¹ФГУП «СПО "Аналитприбор"», 214031, Смоленск, Россия *E-mail: snytko72@mail.ru* ²Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия

Обоснован выбор типа оптико-абсорбционного газоанализатора содержания фреонов в воздушной среде. Определены характеристики разрабатываемого газоанализатора. Представлена функциональная схема оптико-абсорбционного газоанализатора. Разработан и исследован метод модуляции давления анализируемой газовой среды в рабочей камере. Разработана конструкция системы интерференционных фильтров.

Ключевые слова: газоанализатор, фреон, модуляция давления, побудитель расхода, ресивер, интерференционный фильтр

Введение. Группа "фреоны" объединяет газообразные вещества и низкокипящие жидкости. В промышленности фреоны применяются в качестве огнегасителя (в автоматических системах пожаротушения), а также в кондиционерах и холодильном оборудовании.

Наиболее часто применяемые в промышленности фреоны и их основные физические характеристики приведены в табл. 1 [1-3].

Таблица 1

Основные физические характеристики фреонов							
Обозначение (химическая формула)	Относительная молекулярная масса	Точка кипения при атм. давлении, °С	Температура замерзания, °С	Критическая температура, °С	ПДК рабочей зоны, мг/м ³	ПДК жилой зоны, мг/м ³	
227ea (C ₃ F ₇ H)	170,03	-16,4	-148,5	103,5	3000	_	
$114B2 (C_2Br_2F_4)$	259,82	47,3	-110,5	214,4	1000	_	
$12 (CCl_2F_2)$	120,9	-29,8	-158	112	3000	100	
22 (CHClF ₂)	86,5	-40,8	-160	96	3000	100	
$134A(C_2H_2F_4)$	102,031	-26,5	-103,3	101	3000		

В основном фреоны малотоксичны, чем и обусловлена их повсеместная распространенность. Попадая в организм, они не метаболизируются с образованием ядовитых промежуточных продуктов, а выводятся в неизмененном виде. Токсичны продукты горения хладагентов температуре свыше 250—400 °С (например, продукты горения фреона-22 — тетрафторэтилен, сосудистый яд, обладающий нейро- и нефротоксическим действием, и фосген — мощное отравляющее вещество, вызывающее отек легких).

Концентрации фреонов, которые необходимо контролировать, приведены также в табл. 1*.

Для контроля содержания фреонов в настоящее время используются электрохимические, полупроводниковые и оптико-абсорбционные газоанализаторы. На основании анализа сделан вывод о необходимости разработки нового типа газоанализатора, который бы обладал малым порогом обнаружения и отсутствием перекрестной чувствительности к другим газам (табл. 2).

таолица 2	Та	блица	2
-----------	----	-------	---

Характеристики различных типов газоанализаторов							
	Газоанализатор						
Параметр	разработанный	оптический	электрохими- ческий	полупроводни- ковый			
Диапазон измерений, мг/м ³	0—5000	0—2000	0—1000	100—5000			
Порог измерения, мг/м ³	5	Нет данных	25	100			
Общая погрешность измере- ний	от 0 до 100 мг/м ³ 25 мг/м ³ от 100 до 5000 мг/м ³ 25 %	10 %	150 мг/м ³	20 %			
Дрейф показаний	В пределах погрешности в течение 1 года	5 % за 8 ч	В пределах погрешности в течение 1 года	Нет данных			
Перекрестная чувствитель- ность к другим газам	Отсутствует	Нет данных	$\begin{array}{c} {\rm CO}-5\% \\ {\rm CO}_2-5\% \\ {\rm H}_2-5\% \\ {\rm H}_2{\rm S}-5\% \\ {\rm NH}_3-5\% \\ {\rm C}_2{\rm H}_5{\rm OH}-5\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO} - 15\% \\ \text{H}_2 - 10\% \\ \text{H}_2\text{S} - 10\% \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 15\% \\ \text{He} - 5\% \end{array}$			
Быстродействие, мин	5	1	25	1			
Масса, кг	15	4	36	0,5			
Габариты, мм	340×315×223	БИ 275×252×140 Датчик 130×114×68	БПХ 340×355×315 БПН 280×420×240	94×130×57			

Проанализировав данные табл. 1, можно сформулировать исходные требования к газоанализатору фреонов:

— диапазон измерений (не менее) — от 0 до 4000 мг/м³;

— погрешность измерения (не более) — 25 % в точках 100 и 3000 мг/м³;

— калибровка газоанализатора — 1 раз в год;

— быстродействие (не более) — 5 мин.

Из табл. 2 можно сделать вывод, что требуемый диапазон измерения с необходимой точностью может обеспечить только оптический газоанализатор.

Основные технические решения разработанного оптико-абсорбционного газоанализатора позволяют получить высокую избирательность, стабильность показаний по сравнению с существующими аналогами. В итоге была реализована многоканальная оптическая схема для обеспечения контроля технологического и огнегасящего фреона в одном помещении.

Функциональная схема и алгоритм работы. Функциональная схема газоанализатора приведена на рис. 1.

^{*} ГН 2.2.5.3532-18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.1.6.3492-17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.



Puc. 1

Газоанализатор состоит из трех блоков: блок пробоподготовки (БПП), блок аналитический (БА) и блок управления и коммутации (БУиК).

Газовая смесь ГС закачивается через входной фильтр Φ с помощью побудителя расхода ПР1, который создает давление ГС в резервуаре Р1. С помощью побудителя расхода ПР2 создается разряжение анализируемой ГС в Р2. Электромагнитный клапан ЭКЛ1 открывается при закрытом электромагнитном клапане ЭКЛ2, и ГС под давлением из резервуара Р1 поступает в рабочую камеру. В рабочей камере создается избыточное давление $P^+ = P_{atm} + \Delta P$.

Затем ЭКЛ1 закрывается и открывается электромагнитный клапан ЭКЛ3, происходит падение давления ΔP в рабочей камере до атмосферного $P_{\text{атм}}$. ЭКЛ3 закрывается и открывается электромагнитный клапан ЭКЛ4. ГС из рабочей камеры забирается в резервуар P2, в котором побудитель расхода ПP2 создает разрежение $P^- = P_{\text{атм}} - \Delta P$.

Далее ЭКЛ4 закрывается, после чего открывается ЭКЛ2. Давление в рабочей камере вырастает до атмосферного. Текущее давление (избыточное, атмосферное и разрежение) измеряется в рабочей камере с помощью датчика давления ДД и стабилизируется на необходимом уровне при помощи ПР1 и ПР2. Алгоритм работы электромагнитных клапанов поясняют циклограммы, приведенные на рис. 2, они повторяются с периодом 2,6 с (что соответствует частоте модуляции 0,385 Гц), обеспечивая модуляцию давления анализируемой ГС в рабочей камере (рис. 2, циклограмма 2). На данный алгоритм работы газоанализатора оформлен патент РФ [4].



В таком режиме работы практически полностью отсутствует влияние внешних факторов на нулевые показания газоанализатора, что позволяет добиться высоких метрологических характеристик газоанализатора, стабильности и отсутствия необходимости в обслуживании в межповерочные интервалы.

Расчет характеристик газоанализатора. Частота модуляции определяется (рис. 3) зависимостью чувствительности приемников оптического излучения ПОИ (в относительных единицах) от частоты (в герцах), при этом в качестве ПОИ применены пироприемники ПП-82. Глубина модуляции — это зависимость производительности побудителей расхода Q при соответствующем перепаде давления Р (рис. 4).



Puc. 3

Согласно рис. 3, оптимальной частотой модуляции, на которой ПОИ обладает максимальной чувствительностью, является 0,385 Гц. Далее представлен расчет работы газовой схемы с пневматической модуляцией на данной частоте.



Из анализа зависимости производительности побудителей расхода при 20 и 50 °C (см. рис. 4) очевидно, что величина модуляции должна находиться в пределах 0,1—0,3 кг/см². При увеличении глубины модуляции свыше 0,3 кг/см² резко возрастает нагрузка на побудителей расхода, что сокращает ресурс работы. При снижении глубины модуляции менее 0,1 кг/см² пропорционально уменьшается и соотношение сигнал/шум газоанализатора, что приводит к снижению чувствительности ниже допустимого значения.

Соответственно поглощение ИК-излучения в рабочей камере при модуляции изменяется на:

$$\Delta M = k \frac{\Delta P}{P_{\text{aTM}}},\tag{1}$$

где k=1 при наличии только давления или разряжения, k=2 при одновременном создании в рабочей камере давления и разряжения равной величины; ΔP — величина изменения давления в рабочей камере; P_{atm} — текущее атмосферное давление.

Зададим величину изменения давления в рабочей камере в середине допустимого диапазона $\Delta P = 0, 2 \cdot P_{ATM}$. Величину $\Delta M = 0, 4$, рассчитанную по формуле (1) при *k*=2, необходимо учитывать при расчете поглощения монохроматического потока излучения в рабочей камере целевым компонентом по закону Бугера—Ламберта—Бера:

$$\tau = \frac{\Phi_{\tau}}{\Phi_0} = \exp(-\sigma[C] l \Delta M), \qquad (2)$$

где Φ_0 и Φ_{τ} — потоки излучения на входе и выходе из оптической кюветы, в которой находится поглощающая среда; σ — спектральный показатель поглощения (сечение поглощения) вещества (см²/молек); *l* — длина оптического пути поглощения (см); [*C*] — концентрация поглощающей среды в ГС (молек/см³); ΔM — глубина модуляции давления в рабочей камере.

Требуется рассчитать производительность ПР1 и ПР2 по заданной величине изменения давления в рабочей камере $\Delta P = 0, 2$. В соответствии с алгоритмом работы газоанализатора за 1,4 с побудителем расхода создается избыточное давление. После открытия клапана в суммарном внутреннем объеме ресивера и рабочей камеры (далее — рабочий объем) за 1,2 с создается избыточное давление 0,2 кг/см², т.е. компрессор за 1,2 с накачивает 20 мл, с учетом избыточного давления, созданного в ресивере за 1,4 с. Сразу после закрытия клапана давление в рабочей камере уменьшается до атмосферного, а в ресивере равняется 0,2 кг/см², что соответствует 10 мл. Считаем, что производительность насоса неизменна.

Рассчитаем производительность насоса, необходимую для достижения требуемых параметров, и составим уравнение, где Q(mn/c) — производительность насоса: 1,2Q+1,4Q+10 = 20 \Leftrightarrow 2,6Q = 10 \Leftrightarrow Q = 3,846 мл/с.

Таким образом, производительность одного побудителя расхода составит Q=0,2308 л/мин. Суммарно производительность ПР1 и ПР2 составит 2Q=0,462 л/мин. График расхода пробы на входе газоанализатора приведен на рис. 2 (циклограмма *1*).

Обеспечить высокую надежность работы можно, оптимизировав режим работы побудителей расхода с помощью ресиверов оптимального объема.

Согласно рис. 4, для производительности насосов Q=0,2308 л/мин при наибольшей рабочей температуре в 50 °С максимально возможное изменение давления в рабочем объеме составит 0,26 кг/см² у насоса, работающего на разряжение, и 0,28 кг/см² у насоса, работающего на давления.

На рис. 5 представлена зависимость изменения давления в рабочем объеме от объема V ресиверов (объем рабочей камеры 50 мл). Очевидно: чем больше объем ресивера, тем меньше нагрузка на побудителей расхода и больше время анализа (в связи с увеличением объема, через который требуется прокачать пробу для анализа). Проанализировав полученные данные по изменению давления в рабочем объеме и рис. 5, можно сделать вывод о том, что рабочий объем, при котором побудитель расхода, создающий разряжение при температуре 50 °C, находится в допустимом режиме работы, должен быть не менее 141,5 мл. При этом быстродействие газоанализатора не должно превышать 5 мин, и за данное время в рабочем объеме должно произойти несколько полных смен газовой среды, количество которых зависит от расхода побудителей и объемов ресиверов.



С учетом диапазона измерения газоанализатора (от 0 до 5000 мг/м³) наихудший вариант изменения концентрации будет при уменьшении с 5000 мг/м³ до 0. Зависимость остаточной концентрации в рабочей камере от кратности разбавления при максимально возможной начальной величине в 5000 мг/м³ приведена в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость остаточнои концентра	ции в ра	оочеи к	амере о	т кратност	и разоавл	ения
Кратность обмена	5	6	7	8	9	10
Коэффициент разбавления	32	64	128	256	512	1024
Концентрация после разбавления, мг/м ³	150	75	35	20	10	5

Абсолютная погрешность измерения газоанализатора в диапазоне 0—100 мг/м³ должна быть не более 25 мг/м³. Согласно табл. 3, соответствующая кратность обмена составляет не менее 8.

Учитывая ограничение по быстродействию газоанализатора в 5 мин (300 с), можно сделать вывод, что сумма рабочего объема и объема входных фильтров не должна превышать 145 мл (рис. 6). При использовании в качестве входного дешевого автомобильного топливного фильтра, имеющего стандартный объем 25—40 мл, рабочий объем может быть не более 100 мл. Таким образом, при объеме рабочей камеры в 50 мл необходимый объем ресиверов составит по 50 мл каждый.



Конструкция газоанализатора. С одной стороны рабочей камеры установлен излучатель. С другой стороны расположены три ПОИ (ПП1, ПП2, ПП3, рис. 1), с установленными перед ними оптическими фильтрами, которые пропускают излучение по линиям поглощения определяемых компонентов. Каждый приемник воспринимает только то излучение, которое пропускает соответствующий интерференционный фильтр. Сигналы с ПОИ усиливаются тремя усилительными каналами, состоящими из усилителей У1-У3. Для компенсации температуры предназначен датчик (далее — ДТ). Аналоговые напряжения U_1 , U_2 , U_3 и U_t поступают на входы АЦП процессора СРU2. Данные о концентрации выводятся на индикатор UHD.

Управление давлением осуществляется с помощью процессора CPU1 по напряжению U_p с ДД путем задания необходимой производительности ПР1 и ПР2.

Поглощение потока ИК-излучения происходит при наличии определяемых компонентов в ГС, по одному или двум измерительным каналам в зависимости от наличия целевых веществ. Третий канал является опорным для компенсации внешних воздействий, неопределяемых компонентов и нестабильности (старения) излучателя.

В качестве элементов, обеспечивающих селективность измерения фреонов, применены узкополосные интерференционные фильтры [5].

Интерференционный фильтр позволяет увеличить отношение сигнал/шум, несмотря на общее ослабление полезного сигнала, проходящего через него, увеличивая тем самым чувствительность и избирательность оптико-электронного прибора.

Если на фильтр падают лучи под углом, отличным от нуля, то его максимумы или границы пропускания смещаются в коротковолновую область спектра с некоторым искажением. Зависимости смещения фильтра от угла падения лучей представлены в табл. 4. Данные, приведенные в табл. 4, определяют требование к углу падения лучей на интерференционный фильтр в диапазоне 0—10°. Для обеспечения настоящего требования необходимо выполнять фокусировку излучения источника при помощи зеркального параболического объектива.

Таблица 4

emellenne materixy wob nin i panni i ponyetanin b pasin indix entidi pax							
Тип фильтра	Смещение в коротковолновой области в % от λ_{max}						
	10°	20°	30°	40°	50°		
5ПBH2BHB	0,5	2,0	4,0	6,0	10,0		
7ПВНВ2НВНВ	1,0	3,0	6,0	11,0	16,0		
5ПВНВНВ	1,0	3,0	7,5	10,0	13,0		

Смещение максимумов или границ пропускания в различных фильтрах

На основании рассмотренной конструкции блока приемников, выбранных материале излучателя и ПОИ предложена оптическая схема газоанализатора (рис. 7).



Puc. 7

Конструкция представляет собой латунную трубу (рис. 7, 4) с внутренним диаметром 18 мм. Внутренняя полированная поверхность рабочей камеры покрывается золотом для предотвращения коррозии. Объем рабочей камеры при длине 160 мм, диаметре 18 мм составляет 42 мл; объем подводящих и отводящих трубок около 8 мл, что в сумме составляет около 50 мл.

С одной стороны кюветы крепится излучатель (рис. 7, 1), с другой — блок приемников. Внутренний объем излучателя отделяется от кюветы окном из просветленного германия (рис. 7, 3), спектральный коэффициент пропускания просветленного германия в рабочей области составляет более 95 %. В качестве излучающего элемента используется стержень диаметром 3 мм из монокристалла лейкосапфира (рис. 7, 2). Применение монокристалла лейкосапфира (рис. 7, 2). Применение монокристалла лейкосапфира в качестве излучающего элемента позволяет сместить максимум плотности энергетической светимости в длинноволновую область 8—10 мкм [6], где находятся спектральные линии поглощения фреонов. Стержень устанавливается в фокусе зеркального параболического объектива (рис. 7, 10). Нагрев стержня до требуемой температуры осуществляется с помощью нагревателя И (рис. 1), намотанного на стержень. Нагреватель изготовлен из нихромовой проволоки диаметром 0,4 мм. Благодаря параболической поверхности зеркального объектива и образует параллельный пучок, направленный на блок приемников. Стабильность нагрева излучателя обеспечивается стабилизатором напряжения DC/DC ПН1.

Блок приемников имеет три канала измерения с установленными в них соответствующими интерференционными фильтрами: два рабочих (рис 7, 5, 6) и опорный (рис. 7, 7). Дополнительно на входе в блок приемников устанавливается отрезающий фильтр (рис. 7, 9), устраняющий влияние изменения влажности окружающей среды на показания газоанализатора.

ПОИ (рис. 7, 8) жестко устанавливается в корпус таким образом, что излучение, прошедшие через интерференционные фильтры (рис. 8, 2), отразится от полированной поверхности, обработанной на станке с ЧПУ, представляющей собой зеркальный параболический объектив (рис. 8, 1), и сфокусируется на приемной площадке (рис. 8, 3) ПОИ (рис. 8, 4).



Благодаря применению интерференционных фильтров выделяется область спектра излучения, необходимая для селективного измерения фреонов. Применение трехканальной схемы позволяет проводить измерения двух фреонов одновременно, при использовании третьего канала как опорного. Кроме того, основные и опорный ПОИ расположены рядом в одном блоке, что исключает температурный дрейф одного приемника относительно другого.

При помощи метода модуляции давления анализируемой ГС в рабочей камере достигается практически полное отсутствие влияние внешних воздействующих факторов на нулевые показания газоанализатора.

Заключение. Таким образом, за счет выбранных технических решений разработанный оптико-абсорбционный газоанализатор отличается от существующих аналогов высокой избирательностью, стабильностью показаний, малым соотношением сигнал/шум и возможностью измерять малые концентрации двух фреонов одновременно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bryant A. C. C. Refrigeration Equipment. Hoboken: Taylor&Francis, 2012. 235 p.
- 2. Wojciech D. 1,2-Dibromotetrafluoroethane (Freon 114B2) as a building block for fluorine compounds // J. of Fluorine Chem. 2012. Vol. 142. P. 6—13.
- 3. Цветков О. Б., Лаптев Ю. А., Баранцов А. А. Расчет свойств холодильных агентов: Учебно-методическое пособие. СПб, 2016. 72 с.
- 4. Пат. 186910 РФ. Газоанализатор многокомпонентный для селективного измерения концентрации хладонов в системах жизнеобеспечения / В. А. Трубаров, Ю. Н. Снытко. Заявл. 2018.04.19. Опубл. 2019.02.11.
- 5. Ишанин Г. Г., Козлов В. В. Источники оптического излучения: учеб. пос. для вузов. СПб: Политехника, 2009. 415 с.
- 6. *Латыев Л. Н.* и др. Излучательные свойства твердых материалов. М.: Энергия, 1974. 435 с.

		Сведения од авторах
Юрий Николаевич Снытко		ФГУП «СПО "Аналитприбор"», отдел техники специального назна-
		чения; начальник сектора; E-mail: snytko72@mail.ru
Леонид Алексеевич Конопелько		д-р техн. наук, профессор; Университет ИТМО; факультет низко-
		температурной энергетики; E-mail: lkonop@b10.vniim.ru
Екатерина Павловна Тюрикова	_	Университет ИТМО; факультет низкотемпературной энергетики;
		ассистент; E-mail: ek.tyurikova@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.04.2020 г.

Ссылка для цитирования: *Снытко Ю. Н., Конопелько Л. А., Тюрикова Е. П.* Оптико-абсорбционный газоанализатор для контроля ПДК фреонов в воздухе рабочей и жилой зон // Изв. вузов. Приборостроение. 2020. Т. 63, № 9. С. 847—856.

OPTICAL ABSORPTION GAS ANALYZER FOR MONITORING THE MAXIMUM PERMISSIBLE CONCENTRATION OF FREONS IN THE AIR OF WORKING AND LIVING AREAS

Yu. N. Snytko¹, L. A. Konopelko², E. P. Tiurikova²

 ¹SPA "Analitpribor", 214031, Smolensk, Russia E-mail: snytko72 @mail.ru
²ITMO University, 197101, St. Petersburg, Russia

The type of optical absorption gas analyzer for monitoring freons concentration in the air is specified. Characteristics of the gas analyzer to be developed are determined. A functional flow diagram of the optical absorption gas analyzer is presented. A method of modulating the pressure of the analyzed gaseous medium in the working chamber is developed and analyzed. A system of interference filters for the analyzer is designed.

Keywords: gas analyzer, freon, pressure modulation, consumption agitator, pressure chamber, interference filter

REFERENCES

- 1. Bryant A.C.C. Refrigeration Equipment, Hoboken, Taylor&Francis, 2012, 235 p.
- 2. Wojciech D. J. of Fluorine Chem., 2012, vol. 142, pp. 6–13.
- 3. Tsvetkov O.B., Laptev Yu.A., Barantsov A.A. *Raschet svoystv kholodil'nykh agentov* (Calculation of the Properties of Refrigerants), St. Petersburg, 2016, 72 p. (in Russ.)
- Patent RU 186910, Gazoanalizator mnogokomponentnyy dlya selektivnogo izmereniya kontsentratsii khladonov v sistemakh zhizneobespecheniya (Multicomponent Gas Analyzer for Selective Measurement of the Concentration of Freons in Life Support Systems), Trubarov V.A., Snytko Yu.N., Priority 2018.04.19, Published 2019.02.11. (in Russ.)
- 5. Ishanin G.G., Kozlov V.V. *Istochniki opticheskogo izlucheniya* (Sources of Optical Radiation), St. Petersburg, 2009, 415 p. (in Russ.)
- 6. Latyev L.N. et al. *Izluchatel'nyye svoystva tverdykh materialov* (Radiative Properties of Solid Materials), Moscow, 1974, 435 p. (in Russ.)

Data on authors

	Data on authors
Yury N. Snytko	 SPA "Analitpribor", Department of Special Purpose Equipment;
	Head of Sector: E-mail: snvtko72@mail.ru
Leonid A. Konopelko	 Dr. Sci., Professor; ITMO University, Faculty of Cryogenic Engi-
	neering; E-mail: lkonop@b10.vniim.ru
Ekaterina P. Tyurikova	 ITMO University, Faculty of Cryogenic Engineering; Assistant;
-	E-mail: ek.tyurikova@yandex.ru

For citation: Snytko Yu. N., Konopelko L. A., Tyurikova E. P. Optical absorption gas analyzer for monitoring the maximum permissible concentration of freons in the air of working and living areas. *Journal of Instrument Engineering*. 2020. Vol. 63, N 9. P. 847—856 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2020-63-9-847-856