

НЕДИСПЕРСИОННА ИНФРАЧЕРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ – МЕТОД ЗА ЕКОЛОГИЧЕН КОНТРОЛ ГАЗОВ АНАЛИЗАТОР ЗА ВЪГЛЕРОДЕН ДИОКСИД

Цели:

Запознаване с метода Недисперсионна инфрачервена спектроскопия като метод за анализ и контрол на газове.

Акцентиране върху ролята на различни газове и специално CO₂ за парниковия ефект.

Запознаване с устройството и принципа на работа на един оригинален нов прибор- газов анализатор DX6100 за въглероден диоксид, разработен във фирмата ЗАО РМТ, Русия.

Разгледани са предимствата на нов тип оптични газови анализатори на базата на недисперсионна инфрачервена спектроскопия (NDIR) с оптоелектронни компоненти детектори и светодиоди, разработени от теснозонни полупроводници. Те са компактни, преносими, с ниска консумация на мощност. Характеризират се с висока чувствителност, добра селективност и бързодействие.

ЕКОЛОГИЧНИ ПРОБЛЕМИ СВЪРЗАНИ СЪС ЗАМЪРСЯВАНЕТО НА АТМОСФЕРАТА

Проблемът за контрол на вредните газове в атмосферата като серен двуокис, азотни окиси, въглеродни окиси, метан става все по-актуален в световен мащаб. През последните години стават тревожни данните за засилване ролята на парниковия ефект и повишаване на температурата, което може да доведе до неприятни и непредвидими последици за живота на нашата планета. Международната общност обединява усилията си за намаляване вредните емисии в атмосферата. България също е подписала рамковата конвенция на ООН и протокола от Киото (вж. Приложение 1) и е поела задължение за задържане, а в перспектива намаляване емисията на вредни газове. Особена важност придобива въпросът за следене и контрол на съдържанието на CO₂ в атмосферата.

Замърсяването на въздуха с твърди, газообразни и течни частици предизвиква редица изменения на показателите на атмосферата. Те намаляват нейната прозрачност и разсейват и поглъщат светлинната енергия. Някои частици попадат в атмосферата в резултат на антропогенната дейност и играят ролята

на ядро за кондензация на водните пари, като образуват облаци, дъжд и сняг. В някои градове се забелязва намаляването на дъжда в неделните дни, когато концентрацията на частиците е по-ниска поради спрелия автомобилен транспорт. Основните парникови газове са описани в Приложение 2.

Постепенното затопляне на атмосферата е свързано преди всичко с непрекъснатото увеличаване на съдържанието на CO_2 в нея.

Въглеродният диоксид е главният причинител на парниковия ефект.

Парников ефект се нарича механизмът, предизвикващ повишаване на температурата на земната повърхност и долните части на атмосферата. Това е резултат от факта, че определени газове в атмосферата, като въглероден диоксид, водни пари и метан, са способни да променят енергийния баланс на планетата, абсорбирайки дълговълновото излъчване от земната повърхност.

Преминавайки през атмосферата, слънчевата енергия претърпява много взаимодействия. Голяма част от енергията (26 %) се отразява или разсейва обратно в Космоса от облаци и атмосферните частици. Около 19 % от наличната енергия се поглъща от облаци, газове (например озон) и твърдите частици в атмосферата. От останалите 55 % слънчева енергия, преминаваща през земната атмосфера, 4 % се отразяват от повърхността обратно към Космоса. Средно около 51 % от Слънчевата радиация достига земната повърхност. Тази енергия се използва за различни процеси, включително загряване на земната повърхност, топене изпаряване на водата, извършване на фотосинтеза от растенията. Разпределението на падащата енергия и парниковият ефект са илюстрирани на фиг. 1 и фиг. 2.

Недисперсионната инфрачервена техника за измерване на концентрацията на газове се основава на характерните линии на оптично поглъщане за съответния газ в инфрачервената област на спектъра. Предимствата на този вид техника пред спектралните уреди, използващи решетки и процепи, са висока чувствителност, добра разделителна способност и бързодействие .

В най-простия вариант на метода инфрачервените лъчи преминават през две еднакви тръби и попадат на детектора. Първата тръба е сравнителна и се пълни с непоглъщащ газ, напр. азот, а втората е измерителна и съдържа газа, който ще се анализира. Разликата в пропускането на двете тръби е пропорционална на количеството на поглъщащия газ в измерителната тръба.

Работата на недисперсионните оптични системи зависи от инфрачервения спектър на газа , който ще бъде измерван, спектралните характеристики и чувствителността на детектора. Всички газови анализатори, работещи на основата на този метод съдържат следните компоненти – източник на излъчване , филтър, клетка с изследваната проба, детектор и електроника, която обработва и показва детектирания сигнал на екран.

Съгласно закона на Бугер – Ламберт – Беер поглъщането на светлината преминавайки през газова среда зависи експоненциално от концентрацията на газа по следният начин :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha L X},$$

където

I_0 – интензитет на светлината преди преминаване през газовата среда

I – интензитет на светлината след преминаване през газовата среда

α – коефициент на поглъщане на газа за избраната дължина на вълната

L – дължината на оптичния път

X – концентрацията на молекулите на газа.

Ако изберем L и знаем α можем да намерим концентрацията на газа като измерим интензитета на светлината, преминаваща през измерителния канал от светлинния източник до приемника.

Еталонният канал се използва за косвено измерване на началната интензивност на светлината и позволява да се елиминира влиянието на условията при които се провежда измерването – прозрачност на газа, влиянието на оптичните елементи и др.

Важно предимство на преносимите приборите от типа DX6100 е, че са преносими и подходящи за различни приложения:

- Промислен контрол на CO_2 в работни газове.

- Измерване на CO₂ в атмосферата и при изхвърлянето му.
- Контрол на взривоопасни и пожароопасни среди.
- Медицински приложения.
- За научно-изследователски цели в лабораторни условия и др.

Основен принос за минитюаризирането на недисперсионните ИЧ газоанализатори имат източниците и приемниците на лъчението. Полупроводниковите източници на светлина са електролуминесцентни прибори, в които електричната енергия се преобразува в светлина. Най-широко приложение намират приборите с инжекционна луминесценция, които имат диодна структура – светодиоди. Принципът на действие се основава на двете явления инжекция и излъчвателна рекомбинация. Максималната енергия на фотона, който може да бъде излъчен при рекомбинацията на токови носители, е приблизително равна на ширината на забранената зона на полупроводника, основният фактор, от който зависи вида на излъчването.

Фотоприемниците са прибори, в които под действието на оптично лъчение стават изменения, позволяващи откриването и измерването на някои характеристики на това лъчение. Има голямо разнообразие в типовете полупроводникови приемници, много широко се използват фоторезистори и фотодиоди.

Едно от основните явления при фоторезистивните приемници на светлина е фотопроводимост - изменение на проводимостта на полупроводник под действието на светлина. Фотопроводимостта се дължи на образуването на свободни носители при поглъщане на светлина. Пълната концентрация е равна на сумата от концентрациите на равновесните и неравновесните носители : $n = n_0 + \Delta n, p = p_0 + \Delta p$, където n_0, p_0 - равновесните, а $\Delta n, \Delta p$ неравновесните концентрации на носителите. Изменение в облъчването води до изменение на проводимостта.

Високите технологии в полупроводниковото производство дават възможност да се получат нов тип активни оптоелектронни компоненти - тънкослойни детектори и светоизлъчватели, разработени от теснозонни полупроводници, фоточувствителни в средната инфрачервена област 2-5 μ m.

Полупроводниковите излъчватели от серията LE 20...42, направени от PbS, PbSe - оловни халкогениди са предназначени за спектралната област от 2,0 до 4,2 μ m. Конструкцията е с вграден едностъпален термоелектричен охладител за температурна стабилизация на светоизлъчвателя. Светоизлъчвателите от тази серия имат голямо бързодействие; ниска консумирана мощност на

излъчване; сравнително висока мощност на излъчване; дълго време на живот. Оловните халкогениди са едни от първите използвани полупроводникови материали за детектори в инфрачервената област. С усъвършенстването на технологиите характеристиките им непрекъснато се подобряват. Времената на реагиране на тънкослойния епитаксиален фотоприемник са по-малки от 50 μ s, с един порядък по-бързи от тези на поликристалните слоеве.

Анализаторът DX6100 е подходящ за контрол на съдържанието на CO₂ в помещения, контрол в промишлени условия и други. Анализаторите от тази серия са компактни, леки и преносими, с изключително ниска консумация на енергия и не висока цена. Характеризират се с добра селективност, висока чувствителност и бързодействие.

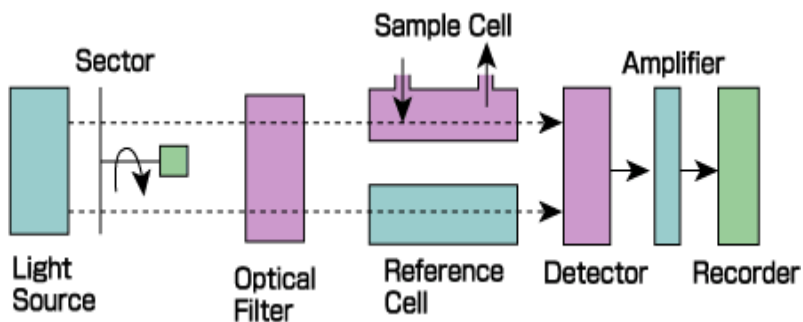
Инфрачервените излъчватели са твърдотелни, импулсни с ресурс над 10000 работни часа.

Фотоприемникът е фоторезистивен. Той е с много ниско ниво на шума – при концентрация 1000 ppm шумът не надвишава 3 ppm.

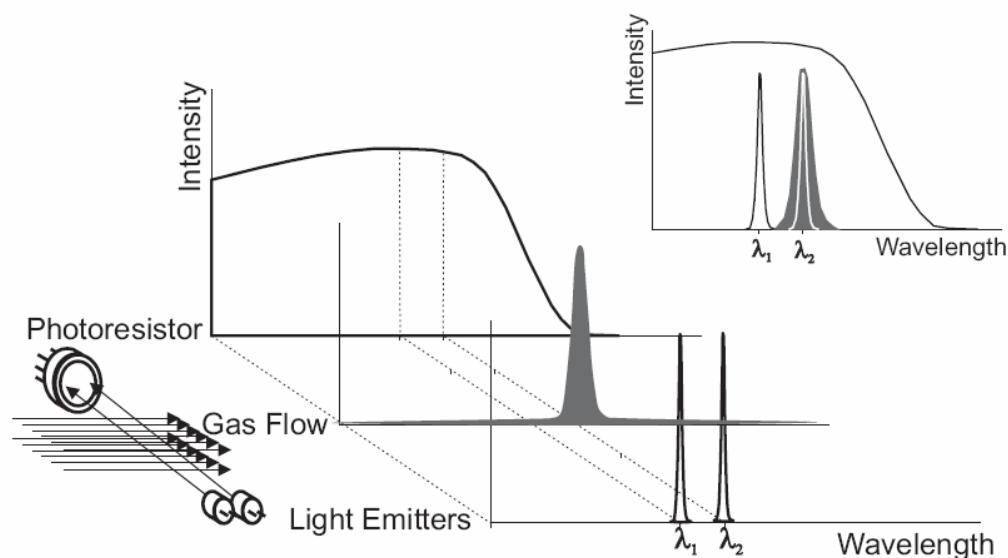
Излъчвателите и приемникът са монтирани на термоелектричен охладител за температурна стабилизация при работа. Температурата се контролира от микроконтролер, като осигурява работна температура до -20°C с точност, не по-ниска от 0,1°. Топлината, която се отделя от топлата страна на охладителя се предава на оптичната клетка, като така се осигуряват условия, непозволяващи кондензация на пари по нея при влажни работни условия.

Данните се извеждат по два начина – чрез аналоговия изход, или чрез RS-232 изход към компютър и последваща обработка с софтуерното осигуряване на анализатора. Има възможност резултатите от измерванията да се запазват във вградената памет. Теглото на прибора – около 300 g, е впечатляващо спрямо теглото на досегашната подобна апаратура – десетки килограми.

Анализаторът работи на принципа на недисперсионна инфрачервена спектроскопия. Той осъществява измерването на концентрацията чрез класическа оптична схема с два канала (фиг. 4)



Фиг.3



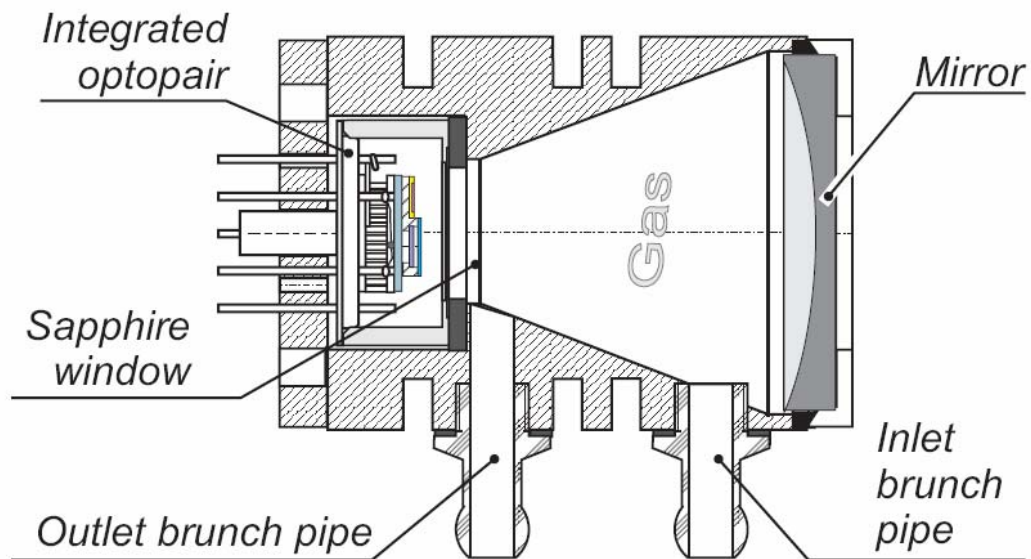
фиг.4

Светлинният сноп на единия канал (измерващия канал) има дължина на вълната, съответстваща на абсорбционната линия на измервания газ. Другият сноп (еталонен канал) е с дължина на вълната вън от абсорбционната ивица на измервания газ. След преминаване през оптичната клетка с измервания газ се сравняват интензивностите на двата снопа.

Лъчът в измервателния канал е с дължина на вълната равна на линията на поглъщане на измервания газ - $4,25 \mu\text{m}$ за CO_2 . Другият лъч е подбран така, че да не се поглъща от измерваната среда и служи за контрол и сравнение (сравнителен канал). За газ CO_2 той е с дължина на вълната $3,9 \mu\text{m}$.

Еталонният канал се използва за косвено измерване на началната интензивност на светлината и позволява да се елиминира влиянието на условията при които се провежда измерването – прозрачност на газа, влиянието на оптичните елементи и др.

Оптическа част на анализатора



Фиг.4 Устройство на оптичната клетка

Най – важната част на газовия анализатор DX6100 е оптичната клетка. Тя се състои от една газова кювета и интегрирана опто-двойка от ново поколение. От едната страна на газовата кювета е монтирано сферично огледало, а от другата – сапфирен прозорец. Схемата на оптичната клетка е показано на фигура 4.

Опто-двойката от ново поколение се състои от три оптоелектронни елемента интегрирани в един корпус – два твърдотелни теснолентови излъчвателя с ширина на линията около 0.1 μm и един широкоспектърен фотоприемник.

Дължината на вълната на единия излъчвател, при която емисията му има максимум, е близо до абсорбционната ивица на газа в измертелния канал. Дължината на вълната, при която максимална интензивност има другият източник, е извън абсорбционната ивица на газа.

Фотоприемникът има приблизително еднаква чувствителност към емисионните ивици и на двата излъчвателя.

Електрична част на анализатора

Всички елементи на опто-двойката са монтирани на студената страна на термоелектричен охладител с вътрешен термосензор.

Управлението на термоелектричния охладител се осъществява от термистор, който се намира на студената страна на охладителя.

Този термистор е в схема с последователно свързан резистор R_L и се използва опорно напрежение U_{REF} . Изходният сигнал от резистора зависи от съпротивлението на термистора, което пък зависи от температурата :

$$U_{TR} = U_{REF} \left(\frac{R_L}{R_L + R_T} \right) ,$$

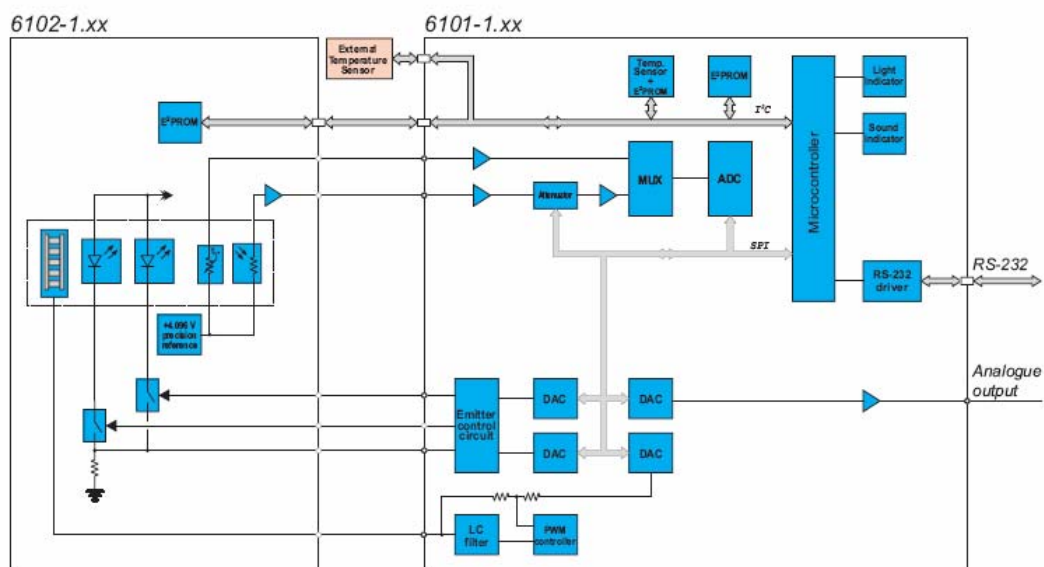
където R_T е съпротивлението на термистора. Веднага се вижда, че точността с която ще измерим температурата зависи пряко от точността на опорното напрежение U_{REF} .

Анализаторът DX6100 използва опорно напрежение 4,096 V с висока точност.

Управлението на термоелектричния охладител изисква особено внимание. Той консумира най-голямата част от енергията и от режима му на работа пряко зависят работните характеристики на фотоприемника. Това означава, че ако термостабилизацията е с точност 0.1° , то точността на измерването ще бъде 0.5 %. Вижда се, че от термостабилизацията зависи и чувствителността на измерването.

Работната температура трябва да се избира внимателно, тъй като ниската температура води до по-голяма консумация, а по-високата до понижаване отношението сигнал/шум.

Функционалната диаграма на газ анализатора DX6100 е показана на фиг. 5.



Фиг.5 Функционална диаграма на анализатора

Работа с газ анализатора DX6100

С анализатора DX6100 се работи изключително лесно. Всичко от което се нуждаем за работа с анализатора е източник на захранващо напрежение и компютър. Компютър е необходим за промяна настройките на анализатора, настройка на нулата и калибровка.

Предвидени са два начина за контрол на уреда през компютър. Единият се състои в използването на софтуер за комуникация между устройства, например Hyper Terminal, който се разпространява с операционната система Windows като стандартно приложение. Тогава се използват специалните команди на анализатора, които се въвеждат ръчно чрез клавиатурата на компютъра.

Вторият начин за управление на анализатора е използването на приложеното с него програмно осигуряване – програмата DX6100 Vision II. DX6100 Vision II дава на разположение на потребителя всички необходими настройки на режимите и калибровки на анализатора.

С опростения си интерфейс програмата не изисква специални познания от потребителя, докато използването на специалните команди на анализатора изисква изключително доброто им познаване и използването им се препоръчва само за по-опитните потребители.

Със своите достъпни системни изисквания към компютърния хардуер DX6100 Vision II е изключително удобна и достъпна за използване, включително в полеви условия.

На лицевия панел са разположени следните елементи :

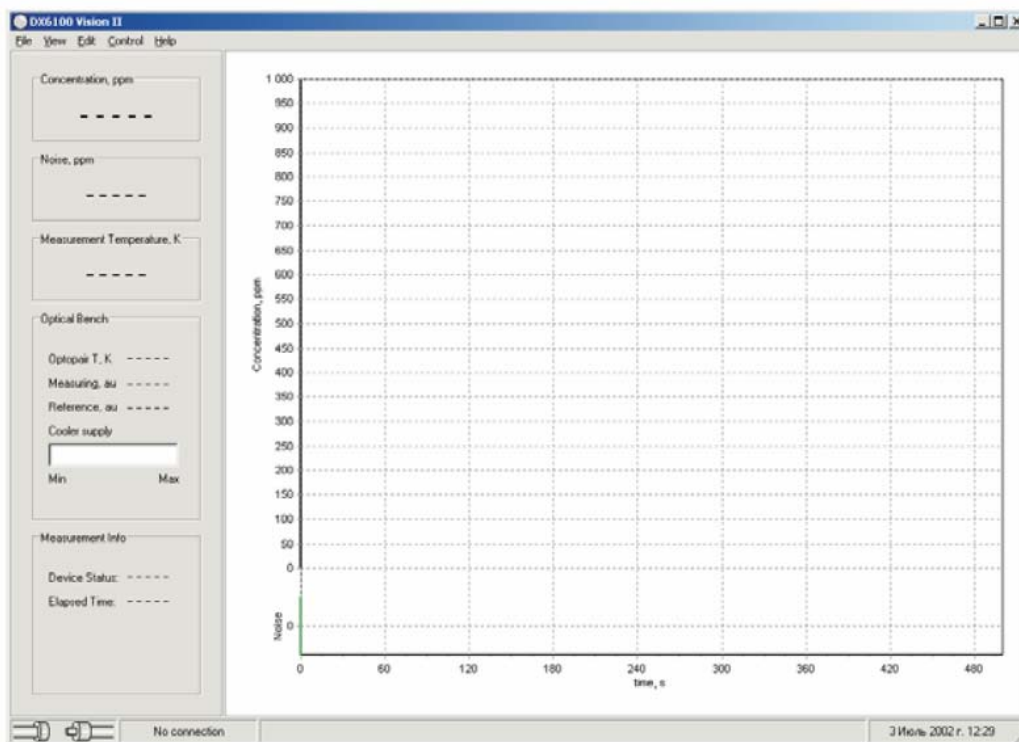
- захранващ куплунг;
- RS – 232 куплунг;
- аналогов изход за данни;
- двуцветен LED индикатор;
- входен и изходен щуцери за измервания газ.

След свързването на анализатора с персоналния компютър посредством RS-232 кабела, включен в комплектацията му, той е готов да бъде захранен.

При стартиране на програмата DX6100 Vision II, след нейното инсталиране, и при нормалното инициализиране на анализатора от нея се появява следният прозорец :



Ако програмата не е могла да инициализира нормално анализатора по някаква причина, се появява следният прозорец :



След потвърждаване на наличие или липса на връзка с анализатора се зарежда основният прозорец на DX6100 Vision II :

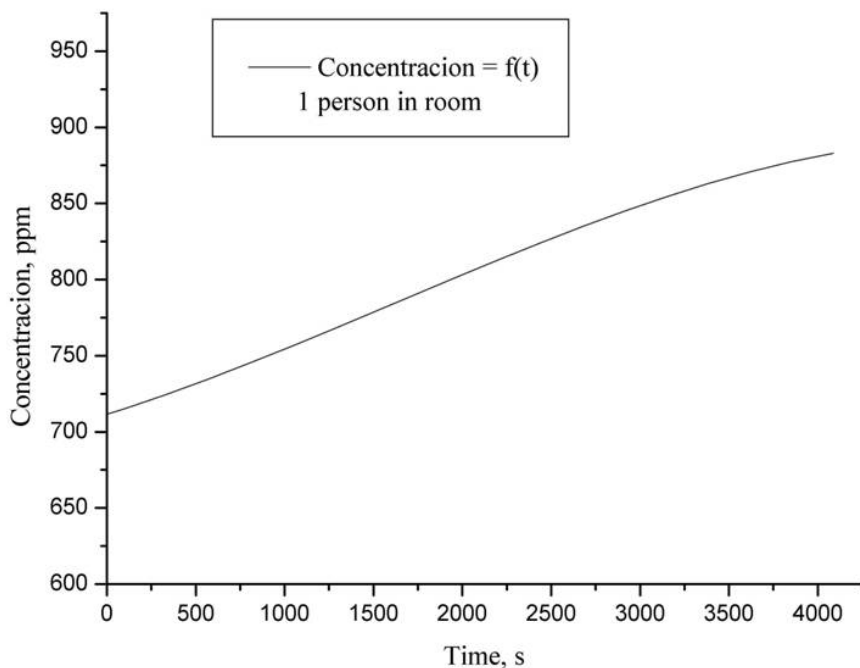
Ако програмата DX6100 Vision II не може да осъществи връзка трябва да се провери дали анализаторът е свързан коректно към серийния порт на персоналния компютър посредством RS-232 кабела, дали е включено захранването му или серийният порт не се използва от някоя друга програма.

Чрез програмния продукт DX6100 Vision II се настройват всички параметри на анализатора DX6100.

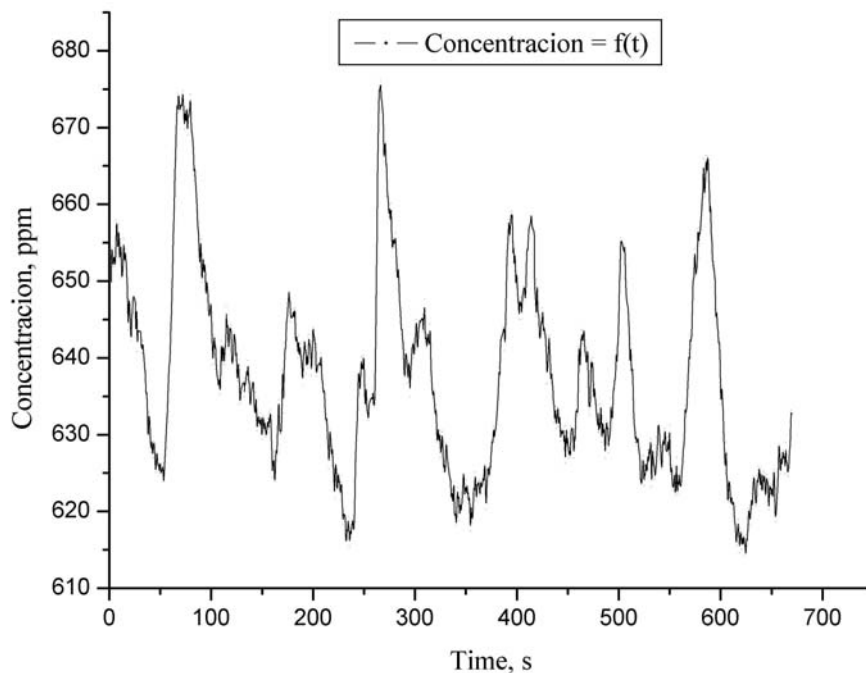
Контролни измервания

Измерване на CO₂ при различни условия.

1. В затворено помещение с персонал един човек (фиг. 6),
2. Теренно измерване - Фонова концентрация на въглероден диоксид на кръстовище Орлов мост (фиг. 7).



Фиг.6



Фиг. 7

От графиката се вижда пряката зависимост на концентрацията на въглероден диоксид от трафика на превозни средства.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Рамкова конвенция на ООН и Протокол от Киото

Безпрецедентното нарастване на температурата на земната атмосфера се съпътства от рекордно равнище на концентрацията и емисии на парникови газове в атмосферата. Това налага в световен мащаб спешно да се поеме пътя на водене на политика, която да ограничи, а в последствие и да намали емисиите на парникови газове.

Рамковата конвенция на ООН за изменение на климата е подписана от повече от 160 страни на Световната среща за Земята, състояла се в Рио де Жанейро през юни 1992г.

Конвенцията посочва като цел :

“...постигането на стабилизиране на концентрацията на парникови газове в атмосферата на равнище, което да предотврати опасно човешко въздействие върху климатичната

система. Това равнище трябва да се постигне в такъв времеви интервал, който да позволи на екосистемите да се адаптират естествено към промените в климата, да гарантира, че производството на храна не е застрашено и да подпомогне устойчивото икономическо развитие...”

Конвенцията е основна, но не и единствена проява на серията подписани споразумения, чрез които страните от цял свят обединяват усилията си, за забавяне и стабилизиране на изменението на климата.

България ратифицира Конвенцията през 1995г. и е поела ангажимента нивото на антропогенните емисии на парникови газове в страната през 2000г. да не надвишават равнището на базовата година.

В Конвенцията е отбелязано, от една страна, че сроковете за действие са много къси, а от друга страна резултатите ще се наблюдават в бъдещето.

Основни цели на Конвенцията :

- Признаване съществуването на проблема;
- Очертава последствията от изменението на климата следствие от парниковите газове;
- Задаване рамката и процеса за договаряне на конкретни действия в бъдеще;
- Използване на превантивния подход за дейностите си;
- Насърчаване на научните изследвания по проблемите на изменението на климата;
- Отчитане уязвимостта на по-бедните страни и отговорността на богатите страни;
- Поддържане на концепцията за устойчиво развитие;
- Призоваване към разработване и разпространяване на екологично чисто технологии и производствени принципи;
- Съдействие за информиране на обществеността;

Преговорите за изменението на климата взимат връхна точка през 1997г. с изготвянето на Протокола от Киото, в рамките на който развитите и развиващите се страни се задължават да намалят в периода 2008 – 2012г. емисиите на парникови газове с 5,2% под равнището от 1990г.

През 1997г. България се присъединява към протокола от Киото.

Тъй като протоколът от Киото ще засяга практически всички основни сектори на икономиката, той се смята за най-

широкообхватното споразумение по проблемите на околната среда и устойчивото развитие.

Основни цели на протокола :

- Определяне юридически задължителни целеви стойности и срокове за намаляване на емисиите на парникови газове;
- Определяне на основните парникови газове – CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC и SF₆;
- Постановяване на проверки и контрол върху намаляването на емисиите;
- Подчертаване на важността на ефективните национални политики и мерки за намаляване на емисиите;
- Насърчаване сътрудничеството между правителствата;
- Утвърждаване общите ангажименти на всички страни – развити и развиващи се;
- Предоставяне на страните по Конвенцията “кредити” за намаляване на емисиите в други страни;

= 2. Основни парникови газове

Проведени са много изследвания и продължават да се правят такива, които показват, че високите концентрации на окисите на въглерода могат да доведат до физиологични и патологични изменения и неочаквана смърт. CO може да се счита като вдишвана отрова , която лишава тъканите на тялото от необходимия им кислород.

Много актуален е проблемът за следене на съдържанието на CO₂ в затворени помещения, особено където има струпване на повече хора. Специално внимание в световен мащаб се отделя на проектирането на съвременни жилища - интелигентни сгради, в които се предвижда непрекъснато следене на CO₂ , свързване с вентилационна система и автоматичен контрол.

Серните окиси SO₂ и SO₃ са основни окиси на сярата в атмосферата. Проведените измервания показват, че болшинството атмосферни замърсявания се формират от различни аерозоли, които се образуват в атмосферата при фотохимичните реакции между SO₂ , окисите на азота и въглеводородите. SO₂ често се превръща в SO₃ или сярна киселина (H₂SO₄) или в нейните соли.

Серните и азотни окиси в атмосферата предизвикват сериозна корозия особено на металните конструкции. Те увреждат не само тях, но и жилища, сгради, повреждат паметниците на културата. Например в Рим и на много други места, където културните паметници са изградени от мрамор и са потъмнели от времето, ще се види, че местата, които са открити за дъждовете, са бели.

Калциевият карбонат образува със сярната киселина калциев сулфат, известен под името гипс.

Под въздействието на слънчевата радиация азотните окиси в присъствието на изгорелите въглеводороди в автомобилите образуват фотохимични ароматни компоненти на фотохимическия смог, който е вреден за здравето на човека и растителността.

Средната концентрация на азотен окис в атмосферата в наши дни е около 0.3 ppm и се увеличава в рамките на 0.2 до 0.3 % на година. В момента количеството му е с около 8 % повече в сравнение с доиндустриалните времена. Причините за това нарастване включват преориентирането в използването на земите, изгарянето на изкопаеми горива, изгарянето на биологични отпадъци, торенето на почвата. Повечето от количеството азотен окис, което се добавя в атмосферата всяка година е резултат от обезлесяването и превръщането на горите, саваните и пасищата в земеделски земи. Използването на нитрати и амониеви съединения за повишаване на земеделските добиви е друг източник на азотен окис.

Основните източници на метан, постъпил в атмосферата (в ред по важност) са култивацията на ориз, домашния пасящ добитък, термитите, сметища, добив на въглища, и извличането на нефт и газ от земята. Като резултат на безкислородните условия в залетите оризища се образува метан. Но точното количество метан, получено от оризищата е трудно да се оцени. Над 60 % от оризищата се намират в Индия и Китай, където научните данни относно емисионните показатели са недостъпни. Приносът на оризищата е голям, тъй като продукцията на тази култура се е увеличила повече от два пъти от 1950 г. Тревопасните животни отделят метан в атмосферата в резултат на храносмилането. отделеният метан с такъв произход се е увеличил повече от четири пъти през последното столетие. Термитите също освобождават метан в резултат на подобни процеси. Промените в използването на земята в тропиците поради обезлесяване, застрояване с ферми, може да причини размножаване на термитите. В атмосферата метан се освобождава и от сметища, добива на въглища, и извличането на нефт и газ. Сметищата отделят метан в резултат на разлагането на органичните отпадъци. Залежите на въглища, нефт и природен газ отделят метан в атмосферата когато биват изкопавани или сондирани.

Точна научна оценка на ролята на озона в парниковия ефект е трудно да се направи. Озонът се намира в две зони на земната атмосфера. По-голямото количество (около 97 %) се намира в стратосферата на височина от 15 до 55 km над земната повърхност.

През последните години озонът в стратосферата намалява поради натрупване на флуорохлоровъглероди в атмосферата. Докладите за развитието на озоновите дупки над северния и южния полюс и за глобалното намаляване на озона в стратосферата през последните две десетилетия довежда до намаляване на продукцията и експлоатацията на хлорофлуоровъглероди в много страни. През 1987 г. с подписването на протокола от Монреал четиридесет и шест страни приемат незабавното намаляване и използване на хлорофлуоровъглероди в световен мащаб.

ЗАДАЧИ

1. Запознаване с устройството и принципа на работа на прибора - газов анализатор DX6100 за въглероден диоксид , разработен във фирмата ЗАО РМТ, Русия.

2. Включване на прибора.

3. Настройка на параметрите на анализатора DX6100 чрез програмния продукт DX6100 Vision II.

4. Включване на вентилатора за подаване на въздушен поток.

5. Измерване съдържанието на CO_2 във въздуха на затворено помещение при различни условия:
различен брой хора
проветряване на помещението

6. Графична обработка и анализ на резултатите.