

Науково-аналітичне та екологічне приладобудування

УДК 534.068

ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ РІДИН ЗАСОБАМИ ГАЗОВОГО АНАЛІЗУ

¹⁾Сморчков В.І., ²⁾Майстренко В.М., Овчаренко О.О.², ¹⁾Відкрите акціонерне товариство “Український науково-дослідний інститут аналітичного приладобудування” (АО “Украналіт”), м. Київ, Україна; ²⁾Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”, м. Київ, Україна

Проведено аналіз застосування пристроїв газового аналізу для вимірювання токсичних компонентів у рідинах. Наведено деякі рекомендації щодо підвищення точності вимірювання та вирішено питання виключення впливу заважаючих компонентів.

Вступ

В зв'язку з активним розвитком промисловості, виникає питання регулярного контролю за складом речовин для забезпечення нормального рівня життєдіяльності людини.

Провідна роль в аналізі складу речовин належить хімічним, фізичним та фізико-хімічним методам аналізу. Але все більш відчутна перевага сенсорних методик, оскільки лише сучасні методи аналізу, серед яких спектроскопічні, хемілюмінесцентні, рентгено-флюорисцентні та інші [1, 2], дозволяють досягнути найбільш низьких меж виявлення, високої чутливості і селективності визначення. Враховуючи важливість цієї проблеми багато фірм насичують ринок приладами простими і складними, спеціально пристосованими для вирішення задач моніторингу різноманітних об'єктів і процесів. В промисловості все більше знаходять застосування прилади газового аналізу для визначення складу речовин, що знаходяться в іншому агрегатному стані. Це і метали, і тверді речовини, і енергоносії: газу, нафтопродукти та ін. Так для аналізу рідин в основному використовуються такі методи як йон-селективні, кондуктометричні, методи титрування. Але можливості всіх методів обмежені, якщо виникає задача багатопараметрового контролю. Актуальність даної роботи полягає в знаходженні більш оптимальних методів контролю багатоконпонентних середовищ та розробці відповідних технічних засобів.

Постановка задачі

Для вирішення питання про визначення складу багатоконпонентних рідких середовищ слід провести порівняльний аналіз основних сенсорних пристроїв, газового аналізу, які можна було б використати для визначення концентрації токсичних компонентів у стічних водах. Це термохімічні та електрохімічні сенсори, адсорбційно-чутливі елементи, також слід розглянути ефективність визначення концентрації таких основних забруднюючих компонентів, як ΣCH , NH_3 , Cl_2 , H_2S .

Застосування сенсорів для аналізу рідин

Вимірювання концентрації токсичних компонентів у рідинах характерне тим, що в залежності від зовнішніх умов, може відбуватися перехід речовин із одного фазового стану в інший.

Використовуючи властивості зміни агрегатного стану води, як випаровування та пароутворення, які визначаються хімічною системою, цілеспрямованим зовнішнім впливом, можливо проводити аналіз деяких компонентів, що можуть знаходитися у

воді, за їх концентрацією в паро-газовій фазі. А процеси, що при цьому відбуваються, можна пояснити законами масопереносу, капілярності чи законом Генрі [3, 4].

Якщо розглядати вимірювання концентрації токсичних речовин у рідині, заснованих на використанні закону Генрі:

$$C = K \times P,$$

де C – концентрація вимірюваного компонента в паро-газовій суміші;

P – парціальний тиск газу;

K – коефіцієнт розчинності,

то тут слід відмітити, що коефіцієнт K , в основному, визначається наступними факторами:

$$K = f(t^{\circ}C, l, A_{\text{сер}}, A'_{\text{комп}}),$$

де $t^{\circ}C$ – температура рідини;

l – відстань від сенсора до поверхні рідини;

$A_{\text{сер}}$ – склад середовища, що аналізується;

$A'_{\text{комп}}$ – вплив компонентів, що заважають.

Залежність коефіцієнта K від описаних факторів були отримані в результаті проведених досліджень.

Цей випадок зручний для вимірювання великих концентрацій, але при вимірюванні малих концентрацій доводиться використовувати спеціальні прийоми для збільшення чутливості.

У цьому випадку на коефіцієнт K , крім перерахованих вище факторів, впливають ще й додаткові:

$$K_{\text{ПД}} = f(V_{\text{д.г.}}, P_{\text{г.}}, h, t^{\circ}C, R),$$

де $V_{\text{д.г.}}$ – обсяг, у якому формуються додаткові гази;

$P_{\text{г.}}$ – тиск всередині рідини;

h – глибина занурення засобу ПД;

$t^{\circ}C$ – температура десорбованого газу;

R – додаткові характеристики засобу ПД.

Кожний з цих факторів визначається ще рядом особливостей.

Слід зазначити, що звичайна десорбція не завжди забезпечує високі характеристики по точності, у зв'язку з цим, можливо використовувати тестовий сигнал, тому що це найвищий спосіб забезпечення точності. Тестовий сигнал доцільно використовувати, коли на похибку вимірювання впливає кілька параметрів. В такому випадку кожен параметр вносить свою похибку, наприклад, похибка використовуюваного сенсора, похибка засобів атестації сенсора, похибка пароутворення (включає в себе також вплив зовнішніх умов).

Найбільш розповсюджені і недорогі сенсори, які широко використовуються на сьогодні, це термохімічні (ТХ), електрохімічні (ЕХ) й адсорбційно-напівпровідникові (АЧЕ).

Термохімічні сенсори відрізняються високою селективністю до горючих компонентів, зокрема, до спиртів і нафтопродуктів. Для ТХ сенсорів: чутливість до метану, достатня для вимірювання вихідних сигналів сенсора (в діапазоні вимірюваних концентрацій 0-3%) відносно простими технічними засобами. Селективність, що забезпечує точність вимірювання з до-даточною похибкою, не більше 5-10% від верхньої границі вимірювання, визначається квадратичним складанням частини додаткових похибок, що виникають від впливу таких

заважаючих факторів, як зміна відсоткового вмісту вимірюваних ком-понентів в середовищі, що аналізується, зміни температури, вологи і т.д. Значним не-доліком ТХ сенсорів є те, що вони працюють у високих діапазонах концентрацій горючих компонентів. Це робить неможливим їх застосування для аналізу стічних вод.

Особливістю електрохімічних сенсорів є їх висока інструментальна точність при високій селективності, отже їх зручно застосовувати для вимірювання концентрації токсичних речовин, таких як хлор і аміак. Крім того ЕХ сенсори відрізняються від інших ще й високою економічністю (не потребує підігрівання) і можливістю працювати у вибухонебезпечних сумішах.

Так на табл.1 показані основні технічні характеристики вітчизняних ЕХ сенсорів розроблених кафедрою технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут” (НТУУ “КПІ”).

Таблиця 1. Основні технічні характеристики вітчизняних ЕХ сенсорів

№ п/п	Аналізуємий компонент	Тип сенсора	Мін. і макс. діапазони вимірювання, мг/м ³	Чутливість, мг/м ³	Дво- чи три-електродний сенсор
1	аміак	NH ₃ Sensor E-2	0-15 0-3750	0,75	2
2	хлор	Cl ₂ Sensor E-2	0-15 0-7500	0,15	2
3	сірководень	H ₂ S Sensor E-3	0-15 0-1500	0,3	3

АЧЕ, в основному, застосовуються для визначення концентрації таких компонентів як окис вуглецю, водень, вуглеводні, аміак і сірководень, пари амінів, ефірів, спиртів та альдегідів, тобто для аналізу псевдобінарних сумішей, в пристроях для визначення легкозаймистих, вибухонебезпечних і токсичних газів в побутових і виробничих приміщеннях. Селективність АЧЕ визначається хімічним складом чутливого шару і вибраним режимом роботи, наприклад, зміною температури.

Характеристики АЧЕ для деяких газів на базі вітчизняних сенсорів (м. Ужгород) приведені у табл.2.

Таблиця 2. Характеристики АЧЕ для деяких газів на базі вітчизняних сенсорів

№ п/п	Гази	Концентрація, мг/м ³
1	NH ₃	0-300
2	C ₂ H ₅ OH	0 – 500
3	CH ₄	0-40% НГВ
4	H ₂ S	1,0 –200

Але задача контролю вмісту стічних вод зараз вирішується лише на рівні застосування хімічних методик, тому розробка та застосування сенсорних пристроїв допоможе значно спростити цю задачу та уникнути багатьох проблем, таких, наприклад, як відбирання та консервація проби.

Важливим, беззаперечно є те, що в природі майже всі рідини, і стічні води в тому числі, є багатокомпонентними, що значно ускладнює аналіз.

При застосуванні сенсорів найкращі результати, звичайно, можна отримати для псевдобінарних сумішей.

Не можна однозначно вибрати найкращий сенсор для аналізу псевдобінарних рідин, але провівши порівняльний аналіз, можна побачити переваги та доцільність використання певного сенсору для вимірювання концентрації того чи іншого компонента.

Таблиця 3. Порівняння характеристик АЧЕ та ЕХ сенсорів

Тип сенсора Вимірюваний компонент	Основні характеристики	ЕХ	АЧЕ	Примітка
NH ₃	діапазон вимірювання	0-100 мг/м ³	0-300 мг/м ³	
	чутливість	0,5 мг/м ³	10 мг/м ³	
Cl ₂	діапазон вимірювання	0-20 мг/м ³	-	АЧЕ застосування не знайшли через малу чутливість до Cl ₂
	чутливість	0,5 мг/м ³	-	
H ₂ S	діапазон вимірювання	0-150 мг/м ³	0-150 мг/м ³	
	чутливість	0,1 мг/м ³	0,2 мг/м ³	
ΣСН	діапазон вимірювання	-	0-7500 мг/м ³	
	чутливість	-	50 мг/м ³	

Оскільки вимірювання багатокомпонентних рідин, в тому числі і стічних вод, ускладнюється наявністю кількох токсичних компонентів одночасно, а невисока селективність і невибірковість до ряду компонентів може спотворювати реальні дані аналізу багатокомпонентних сумішей, оптимальним рішенням цієї задачі буде створення аналітичної керованої системи з використанням ЕОМ.

У такій системі джерелом інформації є зразок, що аналізується (проба), котра, як правило є сумішшю, що складається із окремих компонентів C_1, C_2, \dots, C_N , тобто

$$C = f(C_1, C_2, \dots, C_N)$$

Отже при обробці результатів вимірювання концентрації одного із компонентів багатокомпонентної суміші можна виявити значний вплив значення концентрації іншого компонента, якщо концентрація останнього перевищує якесь певне значення, як показано у табл.4.

Таким чином задача створення аналітичної системи для аналізу багатокомпонентних рідин полягає у розв'язанні системи рівнянь, що пов'язують параметри, які вимірюються (фізико-хімічні властивості суміші) зі складом суміші і концентрацією окремих заважаючих компонентів:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= F_1(C_1, C_2, \dots, C_N), \\ x_2 &= F_2(C_1, C_2, \dots, C_N), \\ &\dots \\ x_K &= F_K(C_1, C_2, \dots, C_N), \\ C_1 + C_2 + \dots + C_N &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

де X_1, X_2, \dots, X_K – вимірювані параметри багатокомпонентної суміші;

C_1, C_2, \dots, C_K – шукані концентрації;

F_1, F_2, \dots, F_K – функції, що пов'язують параметри, які вимірюються зі складом суміші.

Таблиця 4. Вплив концентрації заважаючого компонента

Заважаючі компоненти	ΣCH	Cl_2	H_2S	NH_3
Вимірювані компоненти				
ΣCH	–	>30 мг/м ³	>15 мг/м ³	>30 мг/м ³
Cl_2	>1%	–	>25 мг/м ³	>125 мг/м ³
H_2S	>1%	>60 мг/м ³	–	>300 мг/м ³
NH_3	>1%	>30 мг/м ³	>15 мг/м ³	–

Тобто, якщо значення концентрації заважаючих компонентів не перевищує вказаних величин, то розв'язувати систему рівнянь (1) не потрібно.

Тобто при аналізі багатокомпонентної суміші актуальні наступні задачі:

- визначення концентрації всіх компонентів;
- визначення концентрації m -відомих із n -можливих;
- визначення концентрації одного відомого із n -можливих;
- визначення концентрації одного невідомого із n -можливих;
- визначення концентрації k невідомих із n -можливих.

Висновки

Використовуючи властивості зміни агрегатного стану води, можна проводити визначення у воді деяких забруднюючих речовин за допомогою інструментальних аналітичних засобів на базі сенсорів газового аналізу. При використанні кількох типів сенсорів, таких як напівпровідникові та електрохімічні, можна розширити діапазон вимірювання, застосовуючи на певних ділянках діапазону концентрації свій тип сенсора.

Тобто задача аналізу рідких середовищ засобами газового аналізу зводиться до створення сенсорної матриці та розв'язання системи рівнянь. У перспективі планується вирішення проблеми підвищення точності вимірювання такого засобу аналізу шляхом використання тестового сигналу.

Література:

1. Л. А. Кульський, И.Т. Гороновский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды В двух частях; Киев «Наукова думка» 1980.

2. Приборы контроля окружающей среды/ Манойлов В.Е. и др. –М.: Атомиздат, 1980.
3. A.M. Tsirlin, V. Kazakov, R.S.Berry., Finite-Time Thermodynamics: Limiting Performance of Rectification and Minimal Entropy Production in Mass Trauster.J.of.Phys.Chem.1994. 98,p.3330-3336.
4. Э.А. Мелвин-Хьюз Физическая химия; перевод с англ. Под общей редакцией чл.-корр. АН СССР Я.И. Герасимова.

<p>Сморчков В.И., Майстренко В.Н., Овчаренко О.А. Применение газоаналитических сенсорных устройств для анализа многокомпонентных жидких сред. Проведено анализ сенсоров газового анализа, предложено использование сенсорных устройств для измерения токсичных компонентов в жидких средах, в частности в сточных водах. Выбраны оптимальные сенсоры для работы в заданном диапазоне. Определена зависимость влияния мешающих компонентов на результаты измерений.</p>	<p>Smorchkov V.Y., Maystrenko V.N., Ovcharenko O.A. Application of touch devices of the gas analysis for the analysis of multicomponent liquid environments. The analysis of sensor controls of the gas analysis is carried out, use of touch devices for measurement of toxic components in liquid environments, in particular in waste water is offered. The optimum sensor controls for work in the given range is chosen. The dependence of influence of interfering components on results of measurements is determined.</p>
---	--

Надійшла до редакції
29 липня 2004 року

УДК 543.271

СТАЦІОНАРНИЙ ЦИРКОНІЄВИЙ АНАЛІЗАТОР КИСНЮ У ДИМОВИХ ГАЗАХ

Василенко В.С., Гончар В. М., Кривошей В. І., Цокало В. Ф.,
АТ "Украналіт", м. Київ, Україна

Розглянуто проблему оптимального використання вуглеводного палива шляхом підвищення коефіцієнта корисної дії теплових агрегатів. Описано математичну модель, особливості розробки та експлуатації вітчизняного газоаналізатора 151ЭХ02

Вступ

Проблема оптимального використання вуглеводного палива на сьогодні в світовій практиці є однією з найбільш гострих, як для підвищення ефективності роботи теплоагрегатів, так і для збереження чистоти довкілля.

Витрати тепла, в основному, визначаються параметрами димових газів, а саме, температурою та коефіцієнтом витрати повітря (α), і частково хімічною неповнотою згоряння, тобто присутністю горючих компонентів (оксиду вуглецю, водню та вуглеводів). Необхідність спалювати паливо при α близькому до 1,0 викликається потребою забезпечити найбільш ефективну та економічну роботу теплоагрегата [1].

Контроль α при мінімальному вмісті оксиду вуглецю, забезпечується вимірюванням вмісту кисню в димових газах.

Таким чином для ведення оптимального процесу горіння виникає потреба **постійно** контролювати вміст кисню в димових газах при всіх режимах роботи теплоагрегата і видавати відповідні сигнали керування в систему регулювання співвідношення **паливо/повітря**.