

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

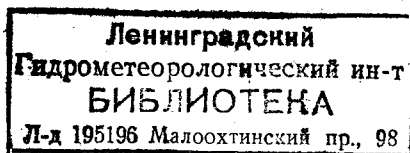
ТРУДЫ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГЛАВНОЙ ГЕОФИЗИЧЕСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ
им. А. И. ВОЕЙКОВА

Выпуск

421

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА
АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОНТРОЛЯ
АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Под редакцией
канд. техн. наук В. И. КАСОВА



ЛЕНИНГРАД ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1979

Рассматриваются вопросы автоматизированного контроля загрязнения атмосферы, его приборного и метрологического обеспечения. Приводятся результаты исследований и разработки макетных и опытных образцов аппаратуры газового анализа, основанные на новых физических методах измерения: ИК недисперсионной спектроскопии, фотоионизации, микроволновой спектроскопии. Показывается перспективность этих методов для целей контроля загрязнений среды. Анализируются возможности улучшения характеристик приборов и предлагаются критерии оценки эффективности измерений.

Исследуются возможности многокомпонентного анализа загрязнения на основе масс-спектрометрического метода.

Сборник представляет интерес для научных и инженерно-технических работников, занимающихся разработкой контроля газового состава и загрязнения атмосферы.

The problems of automated control of atmosphere pollution are considered as well as its instrumental and metrological provision. There are given results of studying and developing the model and test specimen of equipment for gas analysis based on new physical methods of measurement: I. R. non-dispersive spectroscopy, photoionization, microwave spectroscopy; the perspective of using these methods is shown for the aim of environment pollution control. Possibilities of improving the instrument characteristics are analyzed and criteria are suggested for estimating measurement efficiency.

The possibilities of many-component analysis of pollution is studied on the basis of mass-spectrometric technique.

The publication is of interest to researchers and engineering staff developing control of the gas composition and pollution of the atmosphere.

В. И. Красов

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЙ АТМОСФЕРЫ И ЕГО ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Создание эффективной системы контроля загрязнения атмосферы, наряду с совершенствованием производственных процессов и переходом в перспективе на безотходную технологию и регулирование эффективности систем очистки промышленных выбросов, является одной из важнейших задач проблемы охраны окружающей среды.

Как составная часть единой Общегосударственной службы наблюдений и контроля за уровнем загрязнения внешней среды система предназначена для выполнения следующих основных функций: наблюдения и контроля за уровнем загрязнения атмосферы с целью изучения распределения загрязняющих веществ во времени и пространстве, оценки состояния и качества окружающей среды, выявления источников загрязнения и определения эффективности мероприятий по защите окружающей среды.

Выполняемые системой оперативные и систематические наблюдения и контроль за уровнем загрязнения атмосферного воздуха в городах, промышленных центрах и населенных пунктах непосредственно осуществляются сетью контроля загрязнения воздуха, состоящей из пунктов наблюдений, подразделяемых на три категории:

1) стационарные пункты для постоянных и длительных наблюдений, на которых главным образом производятся отбор проб воздуха для последующего химического анализа на содержание вредных примесей и метеорологические наблюдения;

2) маршрутные пункты для наблюдений в постоянных точках с использованием передвижных автолабораторий;

3) передвижные (подфакельные) пункты для разовых наблюдений под дымовыми и газовыми факелами.

Основные трудности создания эффективной системы контроля загрязнения определяются широкой гаммой загрязняющих атмосферу веществ. В настоящее время в СССР для 145 веществ и 20 их комбинаций в атмосферном воздухе установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) [3]. Наличие такого числа

веществ делает задачу инструментального обеспечения измерений в настоящее время практически неразрешимой. Естественным выходом из создавшегося положения является выделение из общей гаммы загрязняющих веществ приоритетных компонентов загрязнения. К этой категории в первую очередь должны быть отнесены вещества, которые наиболее часто выбрасываются в атмосферу, вредно воздействуют на окружающую среду и значительны по массе. К таким веществам относятся, например, двуокись серы, окислы азота, окись углерода, углеводороды, озон и др.

На приоритетные компоненты должны разрабатываться автоматические средства газового анализа, обеспечивающие непрерывные измерения и возможность получения оперативной информации о степени загрязнения атмосферы. Измерение остальных компонентов загрязнения должно осуществляться на первом этапе с помощью хорошо развитых в настоящее время методов ручного химического анализа, а в дальнейшем с использованием универсальных автоматических многокомпонентных газоанализаторов.

В табл. 1 представлена система наблюдения за загрязнением атмосферы на сети Госкомгидромета, учитывающая перспективы развития автоматических средств контроля.

Таблица 1

Компоненты загрязнений	Число компонентов	Уровни наблюдений
Приоритетные	10—15	1. Отдельные автоматические газоанализаторы 2. Автоматические газоанализаторы в составе «Пост-1» 3. Автоматические газоанализаторы передвижных станций контроля и пробоотбор 4. Автоматические газоанализаторы в составе АСКЗА, входящей в типовую систему АНКОС-АГ
Остальные компоненты	125—140	1. Стационарные лаборатории УГМС 2. Ручной химический анализ 3. Автоматический анализ многокомпонентными приборами

Основой схемы является система автоматизированного наблюдения и контроля окружающей среды (АНКОС) [1], обеспечивающая автоматизацию процессов измерения компонентов загрязнения и метеопараметров, преобразование, передачу, сбор, обработку, накопление и документирование информации о загрязнении атмосферы. В ЭВМ системы должна поступать информация с отдельных ступеней сети наблюдения: газоанализаторов, автоматических постов контроля, автоматических станций контроля загрязнения атмосферы (АСКЗА), передвижных станций контроля загрязнений и лабораторий физико-химических методов измерения загрязнений.

Типовая система АНКОС должна производить измерение компонентов загрязнения атмосферного воздуха: пыли, окиси углерода, сернистого ангидрида, суммарных углеводородов, окислов азота, озона; метеорологических параметров: скорости и направления ветра, температуры и влажности воздуха, а также предусматривать возможность перехода к измерениям большого числа компонентов загрязнения атмосферного воздуха, включая сероводород, метан, аммиак, фенол, фтористый водород, аэрозоль свинца, ртути, сильных кислот и др. микрокомпонентов.

Основной информацией, выдаваемой системой, должны быть данные по всем параметрам загрязнения, а именно: средние суточные величины параметров, повторяемость и время превышения параметрами загрязнения ПДК, 5 ПДК, 10 ПДК, максимальные значения параметров загрязнения, суточный ход метеопараметров и параметров загрязнения (с интервалами от 3 ч при уровнях загрязнения, меньших ПДК, до 5 мин в экстремальных случаях, при загрязнениях, превышающих ПДК), а также данные об основных источниках выбросов и результаты прогноза загрязнений.

На следующем этапе развития системы АНКОС должно быть предусмотрено наличие программ, обеспечивающих выработку оптимальных решений по регулированию загрязнения атмосферы путем ограничения выбросов, движения автотранспорта и т. п.

Важнейшим элементом сети наблюдений являются газоанализаторы. От реализованных в них методов измерения, структуры построения, характеристик выходного сигнала и метрологического обеспечения во многом зависит характеристика и особенности построения автоматизированной системы контроля в целом. По существу, прогресс в системах контроля загрязнений полностью определяется уровнем используемых в системе средств газоаналитических измерений.

В настоящее время в СССР выпускаются серийно два газоанализатора, разработанные специально для целей контроля наиболее распространенных веществ, загрязняющих атмосферу: ГКП-1 — на SO_2 и ГМК-3 — на CO . С 1979 г. начнется промышленный выпуск газоанализатора ГИАМ на CO и переносных газоанализаторов «Атмосфера» — на SO_2 , H_2S , Cl_2 и O_3 . Их основные характеристики представлены в табл. 2.

Отечественной промышленностью серийно выпускаются также газоанализаторы для контроля технологических процессов и атмосферы производственных помещений, которые могут быть применены для целей контроля атмосферных загрязнений главным образом на территории промышленных предприятий и в производственных зонах (табл. 3).

Количество газоаналитических методов, нашедших применение для контроля воздушных загрязнений, велико. Основными из них в настоящее время являются:

на SO_2 — электрохимический (кулонометрия) и оптический (колориметрия, УФ спектроскопия);

Таблица 2

Прибор	Метод измерения	Измеряемое вещество	Диапазон измерения, мг/м³	Основные приведенные погрешности	Неизмеряемое вещество в анализируемой смеси		Примечание
					название	содержание (не более), мг/м³	
ГКП-1	Кулонометрический	SO ₂	0—1, 0—2, 0—5, 0—10	±15	CO	200	
					N ₂ O ₅	18	
ГМК-3	ИК оптико-акустический	CO	0—40 0—80 0—400	±10 ±5 ±10	ΣCH	200	
					H ₂ S	0,1	
ГИАМ-1	ИК оптико-акустический	CO	0—40, 0—80, 0—400	±5	NO ₂	1,0	
					CO ₂	Не мешают	
«Атмосфера-1»	Кулонометрический	SO ₂ H ₂ S	0—0,5, 0—2, 0—10 0—0,05, 0—0,5	±20 ±50	O ₃	0,1	
					Фенол	0,1	
«Атмосфера-2»	Кулонометрический	Cl ₂ O ₃	0—0,2, 0—1 0—0,1, 0—0,5	±20 ±20	Пыль	2,0	
					Агрессивные при- меси	400	
					Н ₂ O	1000	
					CO ₂	6000	
					Пыль	400	
					Агрессивные при- меси	10	
					Н ₂ O	30000	
					CO ₂	1000	
					Пыль	25	
					Агрессивные при- меси должны от- сутствовать		
					Н ₂ O	До 90% об.	
					Н ₂ O	До 90% об.	

Возможна работа
в автоматизиро-
ванных системах
контроля загряз-
нения атмосферы

Полуавтоматиче-
ский переносной
непрерывного
действия

То же

Таблица 3

Прибор	Метод измерения	Измеряемое вещество	Диапазон измерения, мг/м³	Порог чувствительности, мг/м³
Палладий-1	Кулонометрический	CO	0—40, 0—400	
ИП10МБЗА	ИК абсорбционный	CO	0—60	
ФЛС1.101Б	Фотоколориметрический	H ₂ S	0—1	
ФЛС1.101В	То же	H ₂ S	0—3	
ФЛС1.107	„	NH ₃	0—20	
ФКГ-3	„	Cl ₂	0—2	0,25
Гамма-М	Пламенно-ионизационный	Углеводороды, бензол	0—9, 0—22,5, 0—45	
ЛГА-ВПМ	Линейно-колористический	CO NO _x	10—50 1—10	
Газохром-3101	Хроматографический	CO CH ₄ CO ₂	До 12,5 До 7,6 До 1960	
Сигнализатор ФК-0066	Фотоколориметрический	NO	5	
ФЛ-2101	Фотоколориметрический	CO	0—30	5
ФП-8301	УФ абсорбционный	Пары ртути	0—0,1	0—0,01
ФК-5601	Фотоколориметрический	H ₂ S	0—20	1
ФЛ-6801	То же	Фреон	0—500	25
ФЛ-5501	„	NH ₃ NO ₂ O ₃ SO ₂ H ₂ S Cl ₂	0—10 0—5 0—0,5 0—20 0—10 0—5	1 0,1 0,025 1 0,1 0,5

на СО — оптический (ИК спектроскопия), пламенно-ионизационный и хроматографический;

на NO₂ — электрохимический (кондуктометрия и кулонометрия) и оптический (хемилюминесценция и УФ спектроскопия)

на ΣСИ — пламенно-ионизационный, хроматографический и оптический (ИК спектроскопия);

на O₃ — электрохимический (кулонометрия) и оптический (хемилюминесценция).

Фотоколориметрический метод заключается в проведении цветной реакции между определяемым веществом и реагентом, нанесенным на ленту или находящимся в растворе. Недостатком фотоколориметрических газоанализаторов является большая инерционность, обусловленная недостаточной чувствительностью метода требующего накопления вещества из большого объема воздуха.

Кондуктометрический метод является разновидностью электрохимического метода и состоит в регистрации изменения электропроводности раствора после поглощения определяемого газа. К числу недостатков кондуктометрических газоанализаторов относится сильная зависимость показаний от температуры окружающей среды и низкая избирательность анализа из-за зависимости электропроводности раствора от наличия в нем любых других ионов.

Газоанализатор ГКП-1 создан на другой разновидности электрохимического метода — кулонометрическом принципе. В приборах основанных на этом принципе, измеряется ток электродной реакции окисления (восстановления) определяемого вещества или продуктов его реакции. Эти газоанализаторы отличаются простотой конструкции, сравнительно малыми массой и габаритами; они имеют довольно высокую чувствительность, позволяющую определять концентрацию на уровне ПДК, но требуют проведения предварительной очистки анализируемого воздуха от мешающих примесей и периодической замены реактивов.

Для определения малых концентраций углеводородов в воздухе в настоящее время в основном используются газоанализаторы, основанные на пламенно-ионизационном принципе. Например, прибор «Гамма-1» позволяет определять до 100 мг/м³ бензола, до 150 мг/м³ толуола, до 75 мг/м³ стирола, а газоанализатор «Гамма-2А» — до 150 мг/м³ хлорвинила. Эти приборы используются для измерения промышленных выбросов, так как они позволяют измерять только сумму углеводородов.

Важное место в контроле воздушной среды занимают газоанализаторы, основанные на чисто физических принципах измерения.

По данным фирм США, Японии, ФРГ около 40% парка аналитических приборов этих стран основаны на оптических методах. К их числу относятся в первую очередь устройства, основанные на избирательном поглощении определяемыми веществами лучистой энергии. Для абсорбционного метода используют весь спектр электромагнитных колебаний, причем преимущественно определяют пары ртути, хлор и фтор в ультрафиолетовой области, окис

углерода, двуокись углерода, углеводороды, аммиак — в инфракрасной, а окислы азота — в видимой области спектра. Наилучшая избирательность наблюдается в дальней ИК области спектра, где вращательные линии поглощения вещества строго специфичны. Однако существующие в настоящее время детекторы в этой области спектра не обладают достаточно высокой чувствительностью.

Наиболее распространенными абсорбционными газоанализаторами являются оптико-акустические. Их действие основано на оптико-акустическом эффекте, заключающемся в том, что газ, способный поглощать инфракрасные лучи, при прерывистом ИК облучении в замкнутом объеме периодически нагревается и охлаждается, в результате чего происходят колебания температуры и давления газовой смеси. На этом принципе работает большое количество газоанализаторов, например, отечественные: ГМК-3, ГОА-4, ГУМ-2, ГИП10, ОА0304, ОА2109, ОА-2309, ОА-2109М, ОА2209М, ОА-5501, Сигма-СО, и зарубежные: mod. 315 и mod. 315В фирмы Beckman (США), типа 85-01-5ВА фирмы Bendix (США), UNOR фирмы Maihak (ФРГ), IRGA mod. 20 фирмы Grubb Parsons (Англия), Rubis 3000 (Франция) и т. д.

Кроме того, на основе абсорбционного метода функционирует множество приборов, в которых для выделения отдельных спектральных участков тепловых излучателей используются специальные фильтры, монохроматоры, интерферометры.

Совершенно новые возможности оптических методов открываются с развитием лазерной и вычислительной техники. Применение микрокомпьютера в приборе «Miran-80» фирмы Foxboro/Wilks дало возможность анализировать 11-компонентную газовую смесь с повышенной точностью [4].

Весьма перспективны для целей анализа загрязнения атмосферы дистанционные системы с перестраиваемыми лазерами, пригодные для многокомпонентного анализа. Применяя существующие оптико-акустические приемники и полупроводниковые лазеры в качестве селективных источников излучения, можно создать приборы, регистрирующие в малых объемах воздуха (порядка нескольких кубических сантиметров) микропримеси с концентрацией $10^{-6} - 10^{-8} \%$ [2].

В стадии экспериментальных исследований находятся методы, основанные на измерениях в диапазоне СВЧ, представляющиеся не менее перспективными, чем лазерные. Техника СВЧ достигла довольно высокого уровня развития, накоплен значительный опыт применения приборов СВЧ в разных отраслях науки и техники. Химические соединения, загрязняющие атмосферу, обладают свойствами как поглощения энергии СВЧ, так и ее излучения, причем каждому из них присуща строго определенная длина волны СВЧ сигнала. На этом принципе уже созданы квантовые генераторы СВЧ колебаний на аммиаке, водороде и цезии. Использование электромагнитного излучения СВЧ может обеспечить создание газоанализатора, одновременно определяющего комплекс веществ как в малых объемах, так и на больших расстояниях.

Помехозащищенность дистанционного СВЧ анализатора может быть выше, чем у лазерного, поскольку на распространение СВЧ колебаний меньше влияет оптическая прозрачность атмосферы.

В ближайшие годы можно ожидать появления положительных результатов этих исследований и создания лазерных и СВЧ газоанализаторов, весьма перспективных с точки зрения использования их в автоматических системах контроля загрязнения атмосферного воздуха.

Для определения некоторых из распространенных загрязнителей (озона, двуокиси серы, окислов азота) наиболее специфичными и чувствительными являются газоанализаторы, основанные на использовании хемилюминесцентного метода, который базируется на том, что интенсивность свечения, появляющегося при протекании химической реакции в разреженной газовой смеси зависит от концентрации определяемого компонента.

Этот метод обладает высокой чувствительностью и простотой. Приборы, работающие на использовании хемилюминесценции, обладают большой избирательностью к анализируемому веществу. Время работы этих приборов без обслуживания зависит от работы устройств, подающих второй компонент в реакционную камеру.

В настоящее время за рубежом существует большое количество приборов для определения окислов азота, основанных на хемилюминесцентном методе. Например, приборы, изготовленные в Японии: модель АРНА-0500 фирмы Horiba, модель МЕС-2400 фирмы Toke-Koge, NOXA-1, mod. 104 фирмы Tociba-Bekman, mod. GLN-2 фирмы Denki Kagaku Kejki Co., LTD; в США: mod. 14D фирмы TESCO, mod. 642 и mod. 652 фирмы REM, модели серии 2100 фирмы McMillan Electronics Corp.; в Англии: модель «Chemitox» фирмы Jruhb Parsons, mod. «Luminox-201» фирмы Cussons Riccardo Lab.; во Франции: mod. AC3 фирмы Boilafite.

В нашей стране также проводится разработка газоанализаторов, основанных на этом методе (табл. 4). Первые промышленные образцы некоторых приборов должны появиться в 1979 г.

Одним из новых оптических методов является молекулярная газофазная флуоресценция, основанная на том, что многие молекулы, например NO_2 , SO_2 , NO , Cl_2 , формальдегид, имеют ультрафиолетовые и видимые полосы поглощения, которые можно использовать для возбуждения характеристической флуоресценции молекулы. Возбуждение флуоресценции производится лазерами или высокоинтенсивными газоразрядными лампами, а измеряемая длина волны выделяется светофильтрами. Прибор mod. 43 фирмы Thermo-Electron (США), использующий этот метод, позволяет измерять SO_2 от 0,002 до 5 ppm, а mod. 40 той же фирмы — от 1,0 до 5000 ppm с погрешностями соответственно ± 1 и $\pm 0,5\%$.

На возбуждении инфракрасной флуоресценции основан принцип действия прибора mod. 7000 фирмы Andros (США), предназначенного для определения окиси углерода в воздухе производственных помещений. Прибор работает в диапазоне 0—20 ppm с погрешностью $\pm 1\%$.

Таблица 4

Прибор	Метод измерения	Измеряемое вещество	Диапазон измерения, мг/м ³	Год	
				окончание разработки	изготовление прибора
Талладий-II	Кулонометрический	CO	0—3, 0—10, 0—30, 0—100	1979	1980
ХПМ-2	Хроматографический	—	—	1979	1980
Газоанализатор	Кулонометрический	H ₂ S	0—50	1980	
ГДУ-4	То же	SO ₂	0—0,2 % об.	1980	
Газоанализатор	Пламенно-фотометрический	SO ₂	0—0,5, 0—1, 0—2, 0—5	1979	
Газоанализатор	Хемилюминесцентный	NO, NO ₂ , ΣNO _x	0—0,1, 0—0,5, 0—2, 0—5	1978	
Автоматический анализатор	Пламенно-ионизационный	ΣCH	0—40	1980	
АКАФ (агрегированный лабораторный комплекс приборов для автоматического фотоколориметрического анализа)	Фотоколориметрический	Разные	—	1982	1983
Анализатор	Хемилюминесцентный	O ₃	0—0,2, 0—0,5, 0—1	1978	
Прибор для определения содержания ртути в атмосфере	Атомноабсорбционный	Hg	0—0,0003	1981	
Переносной и стационарный газоанализаторы	Потенциометрический	HF в атмосферном воздухе	—	1979	

Рассмотренные методы и промышленные образцы приборов газового анализа отражают современное состояние аналитического приборостроения в части локальных газовых измерений, перспективных для контроля загрязнений, и позволяют наметить основные направления работ по совершенствованию инструментального обеспечения:

- улучшение характеристик выпускаемых приборов;
- повышение чувствительности, избирательности, увеличения ресурса работы, надежности и т. д.;
- разработка приборов на новых физических принципах, обеспечивающих улучшение характеристик газоанализаторов по сравнению с существующими;
- создание типовых унифицированных газоанализаторов на блочно-модульной основе, обеспечивающих многофункциональное использование приборов на сети наблюдений и существенное увеличение количества автоматически измеряемых параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануфриев В. И., Зайцев А. С. Некоторые вопросы построения автоматизированных систем контроля за загрязнением воздуха.— Труды ГГО, 1975, вып. 325, с. 97—108.
2. Жаров В. П., Шайдулов В. О., Федотов Г. И. Детектирование сверхнизких концентраций газов в малых объемах воздуха.— Труды МВТУ, 1975, № 186, вып. 8, с. 60—65.
3. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде/Справ. пособие.— Л.: Химия, 1972. 376 с.
4. Проспект фирмы Foxboro/Wilks. США.

Д. О. Горелик, В. И. Красов

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Новый этап в развитии инструментальных методов контроля загрязнения атмосферы связан с необходимостью реализации таких основных принципов построения качественно новой наблюдательной и информационной системы, как комплексность и систематичность, унификация методов измерений, прогноз загрязнений воздушного бассейна [3].

Наиболее эффективный путь решения указанных принципов — создание централизованной системы контроля на базе использования многоканальной газоизмерительной автоматической аппаратуры для измерения концентрации приоритетных микрокомпонентов атмосферы: окиси углерода, сернистого газа; окиси двуокиси и суммы окислов азота; озона и суммы углеводородов.

Только организация систематических наблюдений на основе стандартизации методов анализа, разработки и выпуска приборов, создания средств метрологического обеспечения и, наконец, внедрения автоматизированных систем наблюдения и контроля позволит выявить пространственные и временные закономерности распределения микрокомпонентов и повысить оправдываемость прогнозов загрязнений в опасных метеоусловиях.

Одним из первых шагов в указанном направлении явилось применение автоматизированной системы наблюдения и контроля воздушного бассейна Ленинграда. Эта система не обладает необходимой оперативностью и решает в основном задачу сбора информации.

В настоящее время в Москве внедряется первая очередь опытной автоматизированной системы, которая по назначению является информационно-предупредительной и включает два уровня:

- сбор информации автоматическими станциями (АСКЗА), стационарными пунктами и автолабораториями;
- обработка и хранение информации, оповещение потребителей о превышении микрокомпонентами ПДК.

Совершенствование централизованных систем контроля загрязнения атмосферы должно основываться на использовании нового

поколения газоанализаторов, разработанных на чисто физических принципах, не требующих расхода каких-либо реактивов [1]; создании образцовой аппаратуры, обеспечивающей единство и правильность измерений; решении функциональных задач краткосрочного прогнозирования.

Указанным требованиям должна отвечать головная автоматизированная система АНКOS-АГ (рис. 1).

На первом уровне АНКOS-АГ должна функционировать головная АСКЗА, передвижные рабочие группы (ПРГ) и стационарная газоаналитическая лаборатория (СГАЛ). На втором уровне

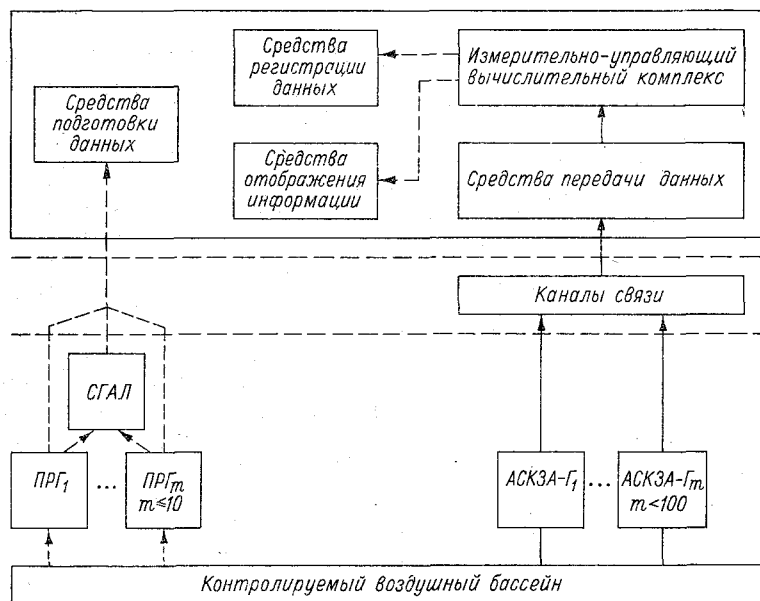


Рис. 1. Структура системы АНКOS-АГ.

должны функционировать центр обработки информации, информационно-управляющий вычислительный комплекс, средства регистрации и размножения информации, средства связи и передачи данных.

Согласно расчетам ГГО величина эксплуатационных затрат на проведение одного измерения одного микрокомпонента с помощью АСКЗА в 2,5 раза меньше, чем существующими средствами.

Помимо высокой экономической эффективности система типа АНКOS позволяет устранить такие существенные недостатки применяемых в настоящее время методов, как низкая оперативность и невозможность прогнозирования критической ситуации, что неминуемо приводит к задержке в принятии своевременных решений и реализации мероприятий по защите чистоты атмосферы.

Высокая технико-экономическая эффективность АНКос-АГ может быть обеспечена только при условии научно обоснованного выбора комплекса измерительных средств в АСКЗА и СГАЛ и оптимальной системы их метрологического обеспечения.

Как отмечалось в работе [2], в настоящее время для оснащения автоматических станций и газоаналитических лабораторий целесообразно создание инструментальных комплексов двух типов:

1) специальных автоматических средств (САС) со шкалами в единицах концентрации измеряемого микрокомпонента (на приоритетные вещества);

2) универсальных лабораторных средств (УЛАС), используемых в соответствии с утвержденными методиками измерения согласно ГОСТ 8.010—72 (на неприоритетные вещества).

Стационарные газоаналитические лаборатории должны быть оснащены такими универсальными лабораторными средствами, как хроматографы, масс-спектрометры и хроматомасс-спектрометры и спектрофотометры.

Разработка методических и метрологических аспектов контроля неприоритетных микрокомпонентов на комплексе УЛАС может вестись с единых позиций независимо от того, какие объекты окружающей среды контролируются. В их основе должно лежать метрологическое обеспечение шкал свойств или условных шкал универсальных приборов и разработка методик химического и дисперсионного состава проб на основе ГОСТ 8.010—72.

Для метрологического обеспечения комплекса САС и аналитических задач на шесть первых приоритетных микрокомпонентов атмосферы (ПМКА) в НПО ВНИИМ в 1976—1978 гг. выполнены исследования, результаты которых показывают, что наиболее перспективными в плане создания средств высшей точности являются спектральные и ионометрические методы.

В экспериментальный комплекс аппаратуры высшей точности для аттестации поверочных газовых смесей с микроконцентрациями СО входят:

1. Установка для аттестации газа-разбавителя (азот, воздух и др.). Так как исходные и образцовые газоаналитические приборы используют оптико-акустический принцип измерений, который обеспечивает избирательный анализ окиси углерода в присутствии большого числа примесей, то в газе-разбавителе необходимо определять только следы окиси углерода на уровне $5 \cdot 10^{-7} \%$ об. (наличие окиси углерода на уровне $10^{-6} \%$ об. вызовет погрешность определения окиси углерода в исходной газовой смеси с концентрацией $10^{-3} \%$ об. не более $0,1 \%$).

2. Установка для аттестации и получения газовых смесей по методу калиброванных объемов с погрешностью не более $0,5 \%$.

3. Установка для аттестации газа-загрязнителя (окиси углерода) с погрешностью не более $0,01—0,05 \%$.

4. Газоаналитический прибор, градуируемый по установке и служащий для аттестации поверочных газовых смесей в баллонах под давлением с погрешностью не более $0,5 \%$.

Теоретическая и экспериментальная оценка основных систематических погрешностей показала, что они не превышают величины 0,3%. Погрешность определения вместимости пипетки, определяемой весовым методом с использованием в качестве наполнителя спирта, не превышает 0,2%. Погрешность определения балластного объема, включающего в себя 20-литровую емкость и подводящие пути, не превышает 0,01%. Погрешность определения чистоты окиси углерода на газохроматографическом комплексе НПО ВНИИМ не превышает 0,05%. Суммарная погрешность за счет неучета сжимаемости газов и поглощения материалами установки не более 0,01%.

Случайные погрешности приготовления газовой смеси на установке и аттестации на приборе оценивались экспериментально путем многократного приготовления газовых смесей на установке и аттестации их на приборе в течение 30 дней при различных температурах и давлении окружающего воздуха. Обработка результатов показала, что величина доверительного интервала соответствует $\pm 2,0\%$ с доверительной вероятностью 0,95 для единичного измерения.

Построение градуировочной характеристики по средним значениям позволило приписать комплексу в целом суммарную погрешность не более 1,5%. Таким образом, показано, что имеются все возможности создания исходного комплекса для аттестации газовых смесей в нужном диапазоне с необходимой точностью.

Экспериментальный комплекс исходной аппаратуры на SO_2 , O_3 , H_2S , Cl_2 и NO_2 основан на ионометрическом методе, который базируется на простой зависимости потенциала электрода от активности (концентрации) иона в растворе по уравнению Нернста.

Универсальность ионометрического метода заключается в возможности использования широкого круга электродов, обратимых к тому или иному иону, и ограничивается, по существу, способностью газа давать в растворе ионы, а также возможностью создания электродов для их определения.

Установки комплекса состоят из двух основных блоков: получения газовой смеси и ее аттестации. В качестве источников ПМКА используются для SO_2 и NO_2 диффузионные трубки, для H_2S пленочный дозатор и для Cl_2 и O_3 электролитические дозаторы. Для измерения концентрации ионов иодида и сульфида разработаны иодсеребряные и сульфидсеребряные электроды 2-го рода.

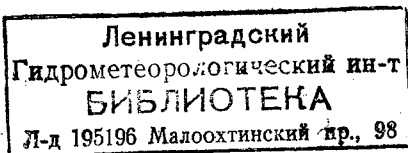
В результате исследования установок комплекса получены следующие результаты:

Компонент	Погрешность, %	Диапазон, мг/м ³
SO_2	± 3	0,02—10
H_2S	± 5	0,01—2
Cl_2	± 3	0,015—1,3
O_3	± 3	0,015—1,0
NO_2	± 3	0,013—13

Очевидно, что в перспективе перечень приоритетных молекулярных микрокомпонентов должен быть расширен за счет включения дополнительной номенклатуры веществ, включенных в международные программы мониторинга атмосферы. Это в свою очередь потребует разработки и совершенствования методов точных измерений (в том числе с помощью передвижных платформ и дистанционных средств), создания новых комплексов аппаратуры высшей точности и образцовых приборов, разработки научных основ испытаний САС и многоканальных измерительных систем, организации и осуществления государственной службы единства и правильности аэроаналитических измерений в СССР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлянд М. Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы.— Л.: Гидрометеониздат, 1975. 448 с.
2. Горелик Д. О. Метрологические проблемы аэроаналитических измерений.— В кн.: Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции. Ужгород, август, 1978.— Киев, изд. ВНИИАП, 1978, с. 5—7.
3. Израэль Ю. А., Гасилина Н. К., Ровинский Ф. Я. Система наблюдения и контроля загрязнений природной среды в СССР.— Метеорология и гидрология, 1978, № 10, с. 3—8.



В. И. Красов, Л. В. Малейко, В. А. Цветков

ИНФРАКРАСНЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА В АТМОСФЕРЕ

Для обеспечения санитарно-гигиенических норм на загрязнение газовой среды помещений промышленных предприятий важное значение имеет контроль состава среды. Основными компонентами, влияющими на жизнедеятельность человека, являются в первую очередь для замкнутых сред обитания нетоксичных производств двуокись углерода и влажность воздуха. Предъявляемые при этом к газоаналитической аппаратуре жесткие требования по долговременной стабильности, ресурсу и быстродействию часто дополняются необходимостью работы в изменяющихся по температуре и давлению условиях, что требует учета влияния этих параметров на выходные показания.

Применяемые для этих целей фотоколориметрические, манометрические датчики [4], а также датчики, основанные на принципе измерения теплопроводности [5] и адсорбции, не отвечают полностью поставленным требованиям.

Более перспективным является физический принцип измерения, использующий спектральный метод, который вследствие малой инерционности и высокой селективности открывает возможность создания газоанализаторов, позволяющих осуществлять экспресс-анализ и непрерывный контроль содержания измеряемых компонентов анализируемой газовой смеси [6].

Метод спектрального измерения двуокиси углерода и водяного пара основан на свойстве молекул анализируемых газов селективно поглощать электромагнитное излучение в инфракрасной области частот.

В практике анализа обычно используются специфические частоты спектра поглощения измеряемого газа с выделением этих частот при помощи интерференционных фильтров.

Поглощение газом потока инфракрасной радиации на длине волны λ выражается зависимостью Бугера—Беера [1]:

$$I_{\lambda} = I_0 e^{-\epsilon_{\lambda} c L}, \quad (1)$$

где I_λ — интенсивность поглощенного измеряемым газом потока, I_0 — интенсивность начального потока излучения, ϵ_λ — коэффициент поглощения измеряемого газа на длине волны λ , L — длина оптического пути, c — концентрация измеряемого компонента газовой смеси.

Из выражения (1) следует, что величина поглощенного инфракрасного потока излучения функционально связана с концентрацией измеряемого газа. Интенсивность начального потока измеряется в полосе частот, где поглощение инфракрасной энергии измеряемыми газами отсутствует.

Спектр поглощения двуокиси углерода в атмосфере имеет полосы частот с шириной порядка десятых долей микрона, центры которых расположены на 15,0, 10,4, 9,4, 5,2, 4,8, 4,3, 2,7, 2,0, 1,6, 1,4 мкм [3]. Наиболее подходящей для измерения в ИК-области, благодаря высокой интенсивности и отсутствию перекрытия с полосами частот поглощения других газов атмосферы, является полоса с центром 4,3 мкм.

Анализ спектра поглощения паров воды показывает, что наиболее интенсивной и широкой полосой поглощения является полоса с центром на 6,25 мкм, соответствующая деформационному колебанию молекулы. Центр следующей по интенсивности полосы располагается около 2,66 мкм, но перекрывается со спектром поглощения углекислого газа. Другие колебательно-вращательные полосы поглощения находятся на длинах волн с центрами 1,87, 1,38, 1,1, 0,94, 0,81 и 0,72 мкм [3].

В разработанном газоанализаторе для вырезания характерных для двуокиси углерода и водяного пара частот в спектре поглощения использовались интерференционные фильтры с шириной полосы пропускания 0,3 мкм.

Расчет функции пропускания измеряемых газов в общем виде сложен из-за перекрытия отдельных линий поглощения, поэтому в инженерной практике целесообразно использовать эмпирическую формулу [2], учитывающую общее давление атмосферы:

$$I_\lambda = I_0 \exp \left[-\beta_\lambda \omega^{l/2} P_s^{kl} \right], \quad (2)$$

где β_λ — коэффициент поглощения измеряемого газа на длине волны λ , $\omega = \rho L$ — масса поглощающего газа на единицу площади (г/см^2), ρ — плотность газа (г/см^3), L — толщина поглощающего слоя газа (см), $P_s = P + (B - 1)P_x$ — эффективное давление (мм рт. ст.), P — общее давление газовой смеси, мм рт. ст., P_x — парциальное давление поглощающего газа, мм рт. ст., B — коэффициент самоуширения, k, l — коэффициенты, зависящие от поглощающего газа, общего давления, массы поглощающего газа и частоты.

Подставив выражение плотности для состояния идеального газа:

$$\rho = \frac{\mu P_x}{RT} \frac{10^{-3}}{760}, \quad (3)$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль·К) — газовая постоянная, μ — молярная масса поглощающего газа (г/моль), в уравнение (2), получим:

$$\frac{I_\lambda}{I_0} = \exp \left[-\beta_\lambda \left(\frac{\mu L \cdot 10^{-3}}{RT \cdot 760} \right)^{1/2} P_\lambda^{kl} P_x^{l/2} \right]. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что пропускание измеряемых газов зависит от температуры и общего давления.

Для получения выходного сигнала, зависящего только от концентрации исследуемого газа P_x , в газоанализаторе осуществляется функциональная обработка эталонного I_0 и рабочего сигналов I_λ , с последующей коррекцией сигнала по температуре и давлению по формуле

$$P_x = \frac{760R}{\mu L \cdot 10^{-3} P_\lambda^{l/2}} \frac{T}{P_\lambda^{2R}} \left(\ln \frac{I_0}{I_\lambda} \right)^{2/l}. \quad (5)$$

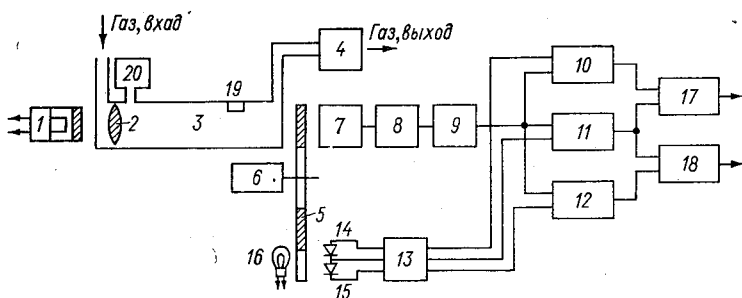


Рис. 1. Блок-схема газоанализатора.

Блок-схема опытного образца газоанализатора приведена на рис. 1. В качестве источника инфракрасной радиации используется миниатюрная лампа накаливания I с кремниевым окном, выполняющим роль оптического широкополосного фильтра, не пропускающего излучения в видимой и дальней ИК областях спектра. Линзой 2 поток ИК радиации от источника преобразуется в параллельный и проходит по кювете 3, через которую газодувкой 4 прокачивается анализируемая газовая смесь. На выходе кюветы установлен диск-модулятор 5, который поочередно входит в ИК поток фильтры — рабочие и эталонный. Диск-модулятор с фильтрами приводится во вращение миниатюрным электродвигателем 6.

Промежутки диска между фильтрами непрозрачны для потока радиации, в результате чего на выходе приемника излучения 7, установленного за модулятором, возникает последовательность электрических импульсов с амплитудой, пропорциональной пропусканию кюветы на измерительных и эталонных длинах волн. В качестве приемника применен иммерсионный полупроводниковый болометр, обладающий равномерной спектральной характеристикой в рабочем диапазоне и высокой «детектирующей способностью» $D^* = 7 \cdot 10^9$ см·Гц^{1/2}/Вт.

Схема усиления сигнала конструктивно выполнена в виде двух блоков: предусилителя 8 и собственно усилителя 9 с общим коэффициентом усиления порядка 30 000.

Предусилитель (рис. 2) осуществляет согласование болометра ($R=2$ МОм) с электронной схемой усилителя, предварительно усиливает сигнал с приемника и фильтрует его.

Входной каскад предусилителя с целью согласования с болометром выполнен на полевом транзисторе $T1$ (КП103К), включенном по схеме с общим стоком, позволяющим получить высокое входное сопротивление. Сигнал с входного каскада поступает на операционный усилитель $\mathcal{U}1$, выполненный на интегральной микросхеме 1УТ401Б. Для повышения стабильности коэффициента усиления и снижения низкочастотных шумов применена частотнозависимая отрицательная обратная связь $R3, R4, C2, C3$, включенная между

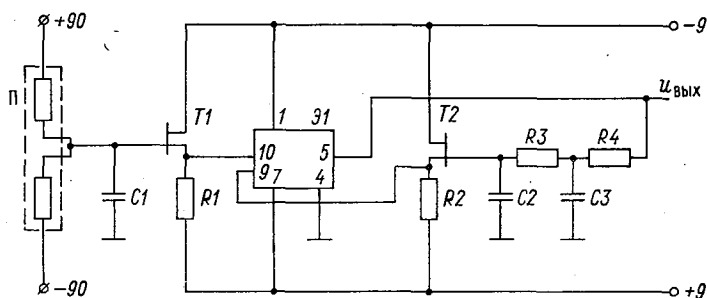


Рис. 2. Предусилитель.

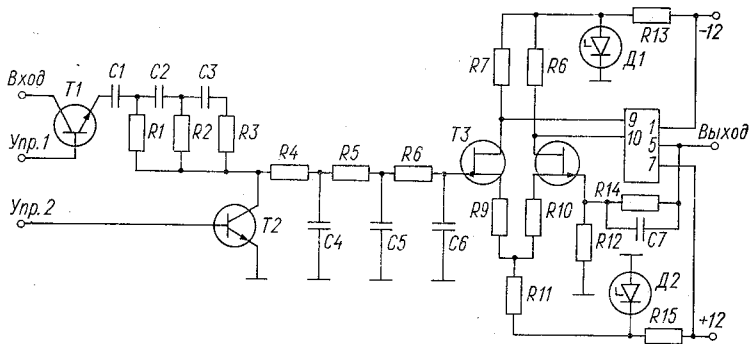
выходом и входом предусилителя через полевой транзистор $T2$, наличие которого связано с необходимостью применения высокоомных резисторов на низких частотах.

Для уменьшения шумов на высоких частотах служит корректирующий конденсатор $C1$, расположенный на входе предусилителя. Таким образом, достигается равномерная амплитудно-частотная характеристика коэффициента усиления предусилителя в рабочем диапазоне частот, за пределами которого коэффициент усиления падает за счет шунтирующего влияния емкости $C1$ на высоких частотах и за счет увеличения сопротивления емкостей $C2, C3$, вызывающего повышения глубины отрицательной обратной связи — на низких частотах.

После усиления поканальное разделение сигналов рабочих и эталонного осуществляется синхронными детекторами 10, 11, 12 (см. рис. 1), каждый из которых выполнен по схеме, приведенной на рис. 3.

Транзисторный ключ $T1$ пропускает импульсный сигнал только данного канала. Шунтирующий ключ, выполненный на транзисторе $T2$, разомкнут только в моменты прохождения по схеме импульсов данного канала. Затем импульсные сигналы преобразуются трехзвенным фильтром низких частот $R4, C4, R5, C5, R6, C6$

Переключение транзисторных ключей $T1$ и $T2$ осуществляется схемой управления 13 с фотодиодами 14 и 15, которые освещаются через прорези в диске-модуляторе светодиодами АЛ107 16 (рис. 1). Сигналы с выходов синхронных детекторов поступают на функцио-



нальные преобразователи канала углекислого газа 17 и влажности 18, где осуществляется операция логарифмирования отношения эталонного и рабочего сигналов с последующей коррекцией выходных сигналов по температуре и давлению с помощью датчиков температуры 19 и давления 20, встроенных в кювету.

Кювета для уменьшения внешних габаритов прибора имеет Г-образную форму. К короткому колену кюветы присоединена камера, в которой размещены диск-модулятор с двигателем, приемник инфракрасного излучения с предусилителем и воздушодувка.

22

прибора. Масса газоанализатора составляет 6 кг при габаритах $260 \times 200 \times 120$ мм и электропотреблении 14 Вт.

Рассмотрим погрешности разработанного газоанализатора. Введем обозначения:

I_0 — поток ИК радиации, излучаемый источником,

I_λ — поток ИК радиации, прошедший через исследуемый газ,

τ_0 — коэффициент пропускания оптики на эталонной длине волны,

τ_p — коэффициент пропускания оптики на рабочей длине волны,

S — спектральная чувствительность приемника инфракрасного излучения,

k — коэффициент усиления электронной схемы, общей для эталонного и рабочего сигналов,

k_p — коэффициент передачи синхронного детектора рабочего канала,

k_0 — коэффициент передачи синхронного детектора эталонного канала,

k_ϕ — коэффициент усиления функционального преобразователя.

Функциональный преобразователь прибора реализует функцию

$$u = k_\phi \frac{u(T)}{u(P)} \ln \frac{u_0}{u_p}. \quad (6)$$

Поэтому выходное напряжение функционального преобразователя при равномерной спектральной чувствительности приемника и источника инфракрасного излучения в пределах полосы пропускания интерференционного фильтра можно представить в виде:

$$u_{\text{вых}} = \frac{u(T)}{u(P)} \ln \frac{I_0 \tau_0 S k k_0}{I_\lambda \tau_p S k k_p} = k_p \frac{u(T)}{u(P)} \ln \frac{I_0 \tau_0 k_0}{I_\lambda \tau_p k_p}. \quad (7)$$

Подставив в выражение (7) значение $\frac{I_0}{I_\lambda}$ из (4), получим

$$u_{\text{вых}} = k_\phi \frac{u(T)}{u(P)} \left\{ \beta \left(\frac{\mu L \cdot 10^{-3}}{R} \right)^{l/2} \frac{P_0^{l/2}}{T^{l/2}} P_x^{l/2} + \ln \frac{\tau_0}{\tau_p} \frac{k_0}{k_p} \right\}. \quad (8)$$

Относительное изменение выходного напряжения при изменении параметров газовой среды, оптического и электронного узлов прибора выражается формулой

$$\begin{aligned} \frac{\Delta u_{\text{вых}}}{u_{\text{вых}}} = & \frac{\Delta k_\phi}{k_\phi} + \frac{\Delta u(T)}{u(T)} - \frac{\Delta u(P)}{u(P)} + \\ & + k l \frac{\Delta P_0}{P_0} \frac{1}{1 + \frac{T^{l/2}}{A P_0^{kl} P_x^{l/2}} \ln \frac{\tau_0}{\tau_p} \frac{k_0}{k_p}} - \\ & - \frac{l}{2} \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{1 + \frac{T^{l/2}}{A P_0^{kl} P_x^{l/2}} \ln \frac{\tau_0}{\tau_p} \frac{k_0}{k_p}} + \\ & + \left(\frac{\Delta \tau_0}{\tau_0} - \frac{\Delta \tau_p}{\tau_p} \right) \frac{1}{u_{\text{вых}}} + \left(\frac{\Delta k_0}{k_0} - \frac{\Delta k_p}{k_p} \right) \frac{1}{u_{\text{вых}}}, \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$A = \beta \left(\frac{\mu L \cdot 10^{-3}}{R} \right)^{1/2}.$$

Отсюда следует, что для уменьшения погрешности измерения газоанализатора необходимо использовать функциональный преобразователь с минимальной погрешностью $\frac{\Delta k_\Phi}{k_\Phi}$, синхронные детекторы с идентичными параметрами

$$k_\Phi \approx k_p \quad (9a)$$

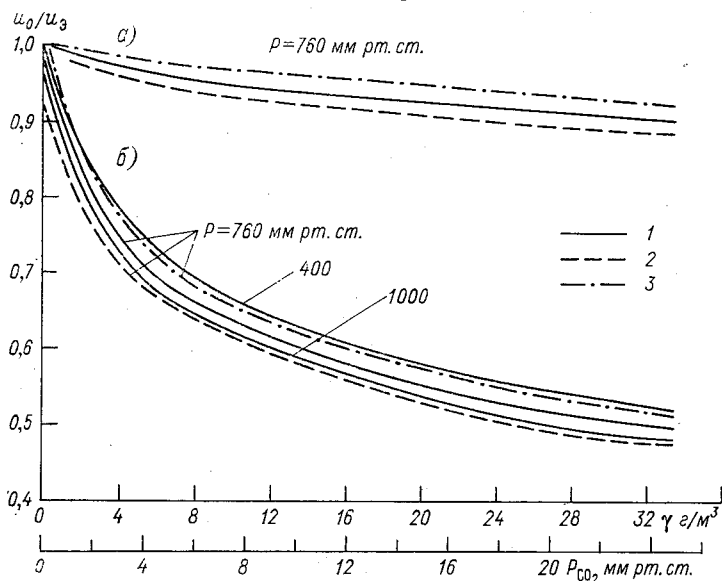


Рис. 4. Зависимость выходных напряжений синхронных детекторов от концентрации влажности воздуха (а) и двуокиси углерода (б).

1) $t = 20^\circ\text{C}$, 2) $t = 35^\circ\text{C}$, 3) $t = 5^\circ\text{C}$.

и фильтры с близко расположенными полосами частот рабочего и эталонного каналов

$$\tau_\Phi \approx \tau_p. \quad (96)$$

С учетом этих условий выражение (9) преобразуется к виду:

$$\frac{\Delta u_{\text{ВЫХ}}}{u_{\text{ВЫХ}}} = \frac{\Delta k_\Phi}{k_\Phi} + \left[\frac{\Delta u(T)}{u(T)} - \frac{l}{2} \frac{\Delta T}{T} \right] + \left[\frac{\Delta u(P)}{u(P)} - kl \frac{\Delta P_\Phi}{P_\Phi} \right] + \left[\left(\frac{\Delta \tau_\Phi}{\tau_\Phi} - \frac{\Delta \tau_p}{\tau_p} \right) + \left(\frac{\Delta k_\Phi}{k_\Phi} - \frac{\Delta k_p}{k_p} \right) \right] \frac{1}{u_{\text{ВЫХ}}}. \quad (10)$$

Так как эталонный и рабочий каналы имеют единые оптические элементы, то при выполнении условий (9a) и (96) последними

слагаемыми, влияющими на погрешность измерения, можно пренебречь. Тогда очевидно, что наибольшее влияние на выходной сигнал при постоянной концентрации исследуемого газа оказывают изменения температуры и давления окружающей среды, вызывающие изменение интенсивности пропускания на рабочей длине волны. Таким образом, погрешность измерения определяется в основном точностью компенсации влияния давления и температуры окружающей среды корректирующими напряжениями $u(P)$ и $u(T)$, снимаемыми с датчика давления и терморезистора.

Так, на рис. 4 приведены зависимости выходных напряжений синхронных детекторов от концентраций исследуемых газов, общего давления и температуры. Из приведенных данных следует, что влияние общего давления, например, в канале углекислого газа достигает 6%, поэтому в функциональный преобразователь вводится компенсирующее напряжение $u(P)$, уменьшающее влияние атмосферного давления до 0,8% во всем диапазоне измерения.

Разработанный газоанализатор позволяет определять парциальное давление углекислого газа в диапазоне от 0 до 20 мм рт. ст. и абсолютную влажность от 0 до 35 г/м³ при изменении температуры окружающей среды от 0 до 40 °С.

Таблица 1

№ п/п	P_{CO_2} мм рт. ст.				№ п/п	γ_{H_2O} г/м ³			
	ГА	ВТИ	$\Delta P = P_{ГА} - P_{ВТИ}$	$(\Delta P)^2$		ГА	ВТИ	$\Delta \gamma = \gamma_{ГА} - \gamma_{ВТИ}$	$(\Delta \gamma)^2$
1	4,42	4,12	0,30	0,090	1	11,60	13,20	-1,60	2,56
2	3,10	4,10	-1,00	1,00	2	10,20	10,60	-0,40	0,16
3	3,22	3,63	-0,47	0,220	3	11,10	11,20	-0,10	0,01
4	4,65	4,55	0,10	0,010	4	13,80	13,20	0,60	0,36
5	3,56	4,10	-0,23	0,053	5	9,68	10,30	-0,62	0,38
6	4,95	6,06	-0,11	0,012	6	9,97	9,40	0,57	0,32
7	6,20	6,12	0,08	0,006	7	9,97	9,80	0,17	0,29
8	6,20	6,12	0,08	0,006	8	9,97	9,90	0,07	0,005
9	8,07	8,50	-0,43	0,185	9	10,20	9,90	0,30	0,09
10	7,15	6,90	0,25	0,063	10	13,30	12,80	0,50	0,25
11	5,9	5,70	0,20	0,040	11	11,10	12,00	-0,90	0,81
12	4,65	4,86	-0,21	0,044	12	11,10	11,90	-0,80	0,64
13	4,03	4,90	-0,87	0,760	13	14,90	12,40	2,50	6,25
14	5,11	4,08	1,03	1,060	14	11,90	10,30	1,60	2,56
15	4,35	4,10	0,25	0,063	15	11,30	10,40	0,90	0,81
16	4,04	4,90	-0,86	0,740					
17	5,11	5,68	-0,57	0,323					
18	5,73	4,93	0,80	0,640					
19	4,35	4,09	0,26	0,067					
20	6,20	5,60	0,60	0,360					

$$\sum_{i=1}^{20} (\Delta P)^2 = 6,02$$

$$\sigma_{ГА} = 0,55 \text{ мм рт. ст.}$$

$$\sum_{i=1}^{15} (\Delta \gamma)^2 = 15,49$$

$$\sigma_{ГА} = 1,03 \text{ г/м}^3$$

Оценка стабильности показаний производилась при испытаниях газоанализатора (ГА) в течение 40 суток непрерывной работы в объекте с изменяющимися температурой, давлением и концентрацией исследуемых газов. Показания приборов сравнивались с результатами химического анализа состава воздуха прибором ВТИ-2. Результаты измерений и средняя квадратическая погрешность сведены в табл. 1.

Из данных таблицы следует, что средние квадратические погрешности измерения не превышают значений, предъявляемых к аналогичным приборам измерения содержания двуокиси углерода и паров воды.

Выводы

Разработан недисперсионный инфракрасный газоанализатор для определения содержания двуокиси углерода и влажности в атмосфере производственных помещений.

Использование эталонного оптического канала с применением единых оптических элементов схемы и выбор эталонной длины волны, близкой к рабочей, позволили достигнуть высокой стабильности показаний. Применение твердотельного фотоприёмника в сочетании с интерференционными фильтрами вместо традиционных оптико-акустических приемников и введение в электронную схему выделения и обработки сигнала коррекции по давлению и температуре обеспечивают эксплуатацию прибора в условиях воздействия вибраций, ударов, в атмосфере с изменяющимися в широком диапазоне температурой и общим давлением, а также в условиях, требующих длительного бесподстроечного режима работы.

Газоанализатор может найти применение при контроле и управлении параметрами микроклимата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В а н я Я. Анализаторы газов и жидкостей.— М.: Энергия, 1970. 552 с.
2. Г о л у б и ц к и й Б. М. Функции спектрального пропускания в полосах паров воды и углекислого газа.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1968, т. IV, № 3, с. 346—359.
3. З у е в В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере.— М.: Сов. радио, 1970. 496 с.
4. Новые приборы газового анализа и автоматического регулирования температуры различных сред.— Казань, 1961. 172 с.
5. П а в л е н к о В. А. Газоанализаторы.— М.: Mashizdat, 1965. 296 с.
6. Прикладная инфракрасная спектроскопия/Под ред. Д. Кендалла.— М.: Мир, 1970. 376 с.

К. В. Иванченко, В. И. Красов, В. А. Цветков

ИНФРАКРАСНЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР СО СВЕТОДИОДНЫМ ИЗЛУЧАТЕЛЕМ

Применение в конструкции инфракрасных газоанализаторов состава газовой среды полупроводниковых источников излучения — светодиодов — позволяет существенно увеличить ресурс непрерывной работы приборов, уменьшить их габариты, массу, потребляемую мощность, что особенно важно при использовании измерительной аппаратуры для контроля состава эмиссионных газов промышленных выбросов, оценки эффективности систем очистки и т. д.

К достоинствам светодиодов относятся: сравнительно высокая монохроматичность излучения ($\Delta h\nu = 2kT \approx 0,05$ эВ), позволяющая в ряде случаев отказаться от применения оптических фильтров, высокая временная стабильность излучения и малая инерционность, дающая возможность реализовать электронную модуляцию потока излучения. Светодиоды отвечают повышенным требованиям по вибро- и удароустойчивости, что оказывается важным при решении ряда практических задач.

Недостатками светодиодов являются низкая температурная стабильность излучения, вызывающая необходимость применения термостатирования или схем коррекции, и относительно малая мощность излучения при работе в непрерывном режиме [2, 5, 6].

Последнее обстоятельство требует при измерении концентрации газов перехода к импульсному режиму работы с целью повышения порога чувствительности фотометра и улучшения помехоустойчивости измерительной схемы.

Ниже производится описание импульсного фотометрического датчика инфракрасного диапазона, предназначенного для непрерывного автоматического измерения состава газовой смеси, в котором реализован вариант оптической схемы, близкий к предложенному в [1].

Фотометрический датчик состоит из электронного модулятора, двухканального светодиодного источника излучения, измерительной кюветы и фотоприемного устройства с блоками обработки информации и питания.

Функциональная схема фотометра приведена на рис. 1, а эюры напряжений, поясняющие работу схемы, представлены на рис. 2. Светодиоды 7 и 8 поочередно вырабатывают пачки световых им-

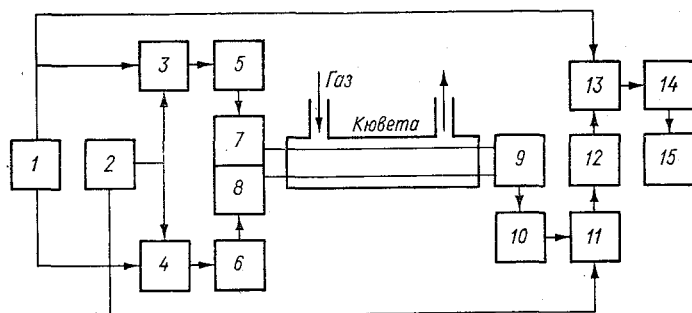


Рис. 1. Функциональная схема фотометра.

1 — генератор схемы переключения каналов, 2 — задающий генератор, 3 и 4 — схемы « U_1 » и « U_2 », 5 и 6 — усилители, 7 и 8 — светодиоды рабочего и эталонного каналов, 9 — фотоприемник, 10 — усилитель со следящим ограничением, 11 — синхронный детектор, 12 — усилитель, 13 — второй синхронный детектор, 14 — усилитель постоянного тока, 15 — регистрирующий прибор.

пульсов на двух длинах волн λ_1 и λ_2 , соответствующих полосе поглощения контролируемого газового компонента (рабочий канал) и области спектральной прозрачности среды (эталонный канал).

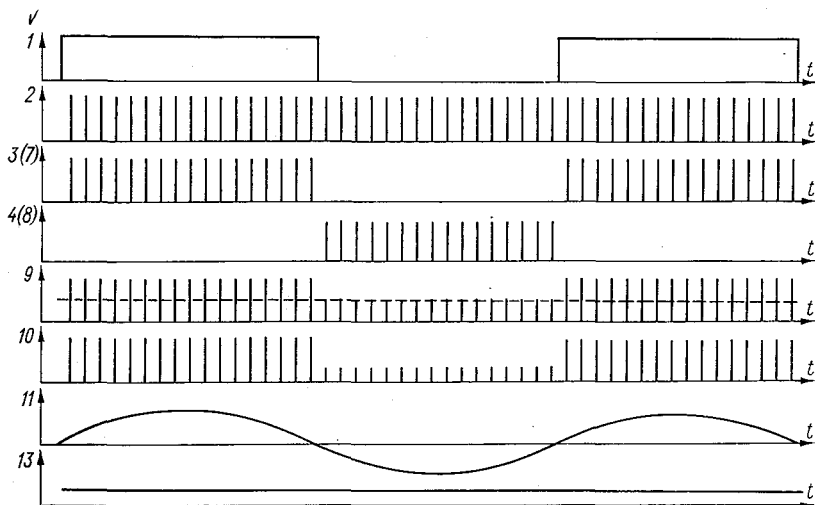


Рис. 2. Эюры напряжений.

Режим работы светодиодов выбран на основании данных, полученных в [3], и обеспечивает максимальную мощность излучения в импульсе без разогрева $p-n$ перехода. Длительность импульсов

$\tau_{\text{имп}} = 1 \div 3$ мкс, скважность $Q = 100$ ($f = 10$ кГц), мощность излучения в импульсе $P_{\text{имп}} \approx 10^{-1}$ Вт.

Частота переключения $f_{\text{пер}}$ каналов определяется из соображений обеспечения оптимальных условий синхронного детектирования, с одной стороны, и из частотного распределения шумов фотоприемника, с другой стороны, и составляет 100—300 Гц.

Формирование импульсов питания светодиодов производится задающим генератором 2; переключение каналов осуществляется генератором схемы переключения каналов 1 с частотой $f_{\text{пер}}$. Усиленные ключевыми каскадами 5 и 6 пачки импульсов, сформированные в схемах u_1 и u_2 , управляют током светодиодов 7 и 8, включенных в нагрузку транзисторов.

Так как светодиоды имеют линейную люкс-амперную характеристику и малоинерционны, преобразование электрических импульсов в световые происходит без существенных искажений формы.

Последовательность импульсов, сформированная блоком передатчика, пройдя через кювету с газом, модулируется по амплитуде за счет различного поглощения света на длинах волн λ_1 и λ_2 и регистрируется фотоприемником 9. После усиления в схеме двухкаскадного усилителя со следящим ограничением 10 производится фильтрация несущей частоты 11 и 12, а затем детектирование огибающей в схеме второго синхронного детектора 13. Усиленное в УПТ 14 постоянное напряжение регистрируется прибором 15.

Выходное напряжение анализатора

$$u_{\text{вых}} = k \frac{u_{\text{э}} - u_{\text{р}}}{u} = 2k \frac{u_{\text{э}} - u_{\text{р}}}{u_{\text{э}} + u_{\text{р}}}, \quad (1)$$

где $u_{\text{э}} = \sigma \tau P_{\text{э}}$ — сигнал эталонного канала; $u_{\text{р}} = \sigma \tau P_{\text{р}} (1 - A_x)$ — сигнал рабочего канала; S — чувствительность фотоприемника; k — коэффициент передачи схемы выделения; τ — коэффициент пропускания кюветы; $P_{\text{э}}$ — мощность, излучаемая эталонным светодиодом; $P_{\text{р}}$ — мощность, излучаемая рабочим светодиодом; A_x — функция поглощения контролируемого газового компонента. После подстановки в (1) выражений для $u_{\text{э}}$ и $u_{\text{р}}$ при условии $A_x \ll 1$ и $P_{\text{э}} \approx P_{\text{р}} = P$ получаем

$$u_{\text{вых}} = k \left(\frac{\Delta P}{P} + A_x \right), \quad (2)$$

где ΔP — разбаланс излучательных мощностей светодиодов.

При выводе формулы (2) предполагалось равенство чувствительности фотоприемника и пропускания кюветы для длин волн рабочего (λ_1) и эталонного (λ_2) светодиодов, что справедливо для ряда спектральных диапазонов.

Минимальный сигнал, регистрируемый прибором, определяется в основном шумовыми характеристиками фотоприемника:

$$u_{\text{вых. мин}} = k \frac{S \tau P_{\text{ш}}}{u} \approx k \frac{S \tau P_{\text{ш}}}{S \tau P} = k \frac{P_{\text{ш}}}{P}, \quad (3)$$

где $P_{\text{п}}$ — пороговая мощность, приведенная ко входу фотоприемника.

Приравнивая правые части в выражениях (2) и (3), получаем минимальную величину поглощения, регистрируемую фотометрическим датчиком:

$$A_{x \text{ мин}} = \left| \frac{P_{\text{п}}}{P} \right| + \left| \frac{\Delta P}{P} \right|. \quad (4)$$

Величина оптического поглощения A_x связана с концентрацией измеряемого компонента c_x (в мг/л) приближенным соотношением

$$A_x = 1 - e^{-\varepsilon c_x l} \approx \varepsilon c_x l \text{ при } \varepsilon c_x l \ll 1, \quad (5)$$

где ε — коэффициент экстинкции (л/(мг·см)), l — длина кюветы (см).

При использовании светодиодов с мощностью излучения в импульсе $P_{\text{имп}} = 10^{-1}$ Вт и фотоприемника, имеющего в полосе частот схемы выделения сигнала пороговую мощность $P_{\text{п}}$ порядка 10^{-9} Вт, отношение

$$\frac{P_{\text{п}}}{P} \approx 10^{-8}.$$

Исследования временной и температурной стабильности светодиодов видимого и ближнего ИК диапазона, выполненные в работе [6], показали, что временная нестабильность интенсивности излучения светодиодов в течение 1000 часов непрерывной работы $\frac{\Delta P}{P}$ не превышала 1%, а температурная нестабильность характеризуется коэффициентом k_T , равным десятым долям процента на 1°C .

Применение специального двухканального источника излучения, представляющего собой пару близких по составу светодиодов, смонтированных на одной подложке в общем корпусе, позволяет застабилизировать относительное изменение интенсивностей светодиодов рабочего и эталонного каналов $\frac{\Delta P}{P}$ с точностью 0,3 %. Эта

величина в соответствии с (4) определяет предельно измеряемую величину оптического поглощения в полосе излучения светодиода и, согласно выражению (5), минимально измеряемую при данной длине кюветы концентрацию газового компонента.

Были проведены испытания экспериментального образца газоанализатора, в котором использовался двухканальный импульсный светодиодный источник, излучающий на длинах волн $\lambda_p = 4,2$ мкм (полоса поглощения углекислого газа) и $\lambda_a = 3,8$ мкм («окно прозрачности» атмосферы). При кювете длиной 30 мм диапазон определения парциального давления углекислого газа составил 1—16 мм рт. ст. Погрешность измерения парциального давления в указанном диапазоне при изменении температуры воздуха от 10 до 30°C составила 1 мм рт. ст. [4].

Прибор имеет следующие характеристики: габариты 300×200×100 мм, масса 1,8 кг, напряжение питания 27 В, потребляемая мощность 4 Вт.

Разработанный фотометрический газоанализатор с использованием светодиодов может найти широкое применение при контроле газового состава атмосферы производственных помещений, инвентаризации промышленных выбросов, а также при решении специальных задач газового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грабов В. М., Наследов Д. Н., Чистяков Б. И. Устройство для количественных измерений компонентов среды, прозрачной в какой-либо части спектра светового излучения.— А. с. № 419772. Бюл. изобрет., 1974, № 10.
2. Есина Н. П., Зотова Н. В., Наследов Д. М. Светодиоды на основе арсенида индия, работающие при комнатной температуре.— Физика и техника полупроводников, 1971, т. 5, вып. 8, с. 1612.
3. Импульсная фотометрия/Под ред. Волькенштейн А. А.— Л.: Машиностроение, 1975. 247 с.
4. Красов В. И. и др. Газоанализатор/Красов В. И., Малейко Л. В., Цветков В. А. и др.— А. с. № 569916. Бюл. изобрет., № 31, 1977.
5. Свечников В. С. Элементы оптоэлектроники.— М.: Сов. радио, 1971. 272 с.
6. Шемякин В. А. и др. О временной и температурной стабильности интенсивности излучения полупроводниковых источников света/Шемякин В. А., Баранов В. К., Парфененок Н. В. и др.— Оптико-механическая промышленность, 1976, № 11, с. 17—19.

В. А. Маглыш, Л. В. Малейко, Г. Г. Питкевич, И. А. Салова

ИНФРАКРАСНЫЙ АНАЛИЗАТОР КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ШАХТ И СТАНЦИЙ МЕТРОПОЛИТЕНА

В настоящее время все большее значение приобретает развитие и совершенствование методов и средств автоматического контроля загрязнений атмосферы производственных помещений и замкнутых сред обитания.

Разработанный прибор (заявка № 2545760 от 22 V 1978), входящий в систему контроля загрязнения воздуха шахт и станций метрополитена, основан на широко распространенном как в СССР, так и за рубежом методе избирательного поглощения ИК излучения анализируемым компонентом [1—5].

Газоанализатор имеет два диапазона измерения: 0,02—0,2 и 0,2—3,5% об. Шкала первого диапазона линейна. Прибор может эксплуатироваться в запыленных, влажных помещениях при колебаниях температуры окружающей среды в диапазоне от -20 до $+50^{\circ}\text{C}$.

Газоанализатор построен по однолучевой двухканальной схеме [3]. Экспериментальное определение величины поглощения, а следовательно, и концентрации CO_2 сводится к измерению ИК потока излучения, прошедшего через поглощающую среду, и сравнению его с сигналом эталонного потока, дошедшего до приемника излучения без поглощения. Рабочий и эталонный каналы реализуются при помощи узкополосных интерференционных фильтров.

Функциональная схема газоанализатора приведена на рис. 1. Источник излучения (ИИ), управляемый с помощью электронного модулятора (М) от задающего генератора (ЗГ), испускает импульсный поток ПК излучения, который собирается линзой (Л), одновременно являющейся широкополосным фильтром, и направляется на систему полупрозрачное зеркало (ПЗ)—отражающее зеркало (ОЗ). С помощью полупрозрачного зеркала, установленного под углом 45° к направлению распространения излучения, общий поток разделяется на два, один из которых проходит через интерференционный фильтр рабочего канала (ИФр) с длиной волны $\lambda_{\text{max}} = 4,3$ мкм, соответствующей полосе поглощения CO_2 , к прием-

нику излучения, а другой поток, отразившись от зеркала (ОЗ), проходит через интерференционный фильтр эталонного канала (ИФЭ) с длиной волны $\lambda_{\max} = 4,0$ мкм, соответствующей окну прозрачности атмосферы, и падает на второй приемник излучения. В качестве приемников излучения использованы пьезоэлектрические преобразователи (ППЭ, ППР) со встроенными в их корпуса предусилителями. С приемников снимаются электрические сигналы, пропорциональные поглощению анализируемого газа и пропусканию оптического тракта, и поступают на соответствующие полосовые

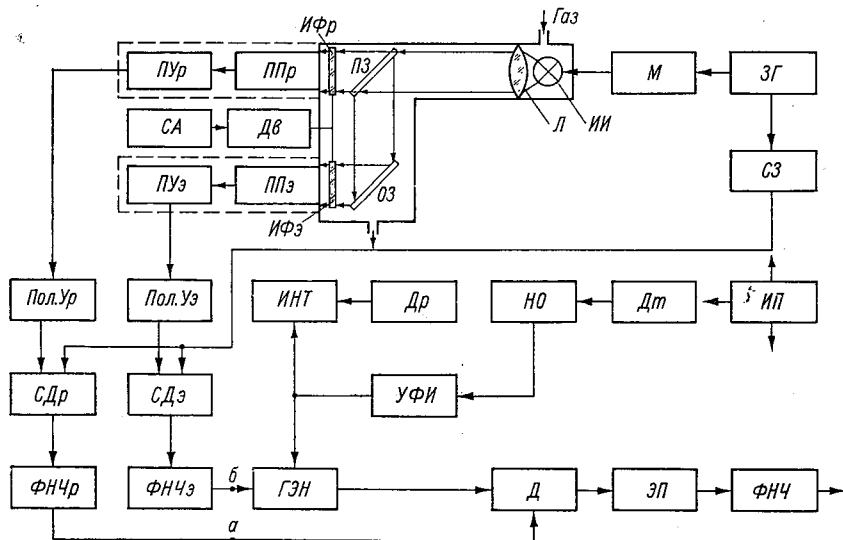


Рис. 1. Функциональная схема инфракрасного анализатора концентрации углекислого газа шахт и станций метрополитена.

усилители (Пол. Уэ) и (Пол. Ур), синхронные детекторы (СДр и СДэ), управляемые задающим генератором (ЗГ) через схему задержки синхронизирующих импульсов (СЗ), и затем на фильтры нижних частот (ФНЧр, ФНЧэ).

После детектирования сигналов производится их преобразование во время-импульсном функциональном блоке, реализующем логарифм отношения рабочего и эталонного сигналов, который содержит интегратор (ИНТ), нуль-орган (НО), генератор экспоненциального напряжения (ГЭН), дискриминатор (Д), усилитель-формирователь импульсов (УФИ). В приборе предусмотрена коррекция выходного сигнала по температуре и давлению.

Газоанализатор снабжен устройством контроля, состоящим из укрепленного на оси двигателя (ДВ) диска с интерференционными фильтрами и системы автоматики (СА), позволяющим проводить дистанционную проверку градуировочной характеристики без использования поверочных газовых смесей. Контроль осуществляется следующим образом. При первоначальной градуировке в точках а

и b имеем выпрямленные напряжения:

$$u_p = I_0 \tau_1 \tau_3 \tau_5 S_7 \chi_1 (1 - \kappa c L) \text{ при } \kappa c L \ll 1, \quad (1)$$

$$u_a = I_0 \tau_1 \tau_2 \tau_4 \tau_6 S_8 \chi_2. \quad (2)$$

Определяем отношение сигналов в точках a и b

$$W_1 = \frac{u_p}{u_a} = \frac{\tau_3 \tau_5 S_7 \chi_1}{\tau_2 \tau_4 \tau_6 S_8 \chi_2} (1 - \kappa c L) = k_1 k_2 (1 - \kappa c L), \quad (3)$$

где I_0 — мощность потока, излучаемого источником (Вт); τ_1 — коэффициент пропускания коллиматора; τ_2 и τ_3 — коэффициенты отражения и пропускания полупрозрачного зеркала; τ_4 — коэффициент отражения зеркала $OЗ$; τ_5 и τ_6 — коэффициенты пропускания интерференционных фильтров; S_7 и S_8 — чувствительность приемников излучения (В/Вт); χ_1 и χ_2 — коэффициенты преобразования рабочего и эталонного электронных каналов; κ — коэффициент поглощения исследуемого газа; L — длина оптического пути; c — концентрация газа; $k_1 = \frac{\tau_3 S_7 \chi_1}{\tau_2 \tau_4 S_8 \chi_2}$; $k_2 = \frac{\tau_5}{\tau_6}$.

При вариации температуры окружающей среды или вследствие временной нестабильности параметры оптической схемы и электронных каналов изменяются и выражение (3) принимает вид

$$W'_1 = k_1 k_2 m (1 - \kappa c L), \quad (4)$$

где m — коэффициент, характеризующий уход градуировочной характеристики.

При этом полагаем, что основная доля погрешности в измерении концентрации приходится на нестабильность приемников излучения и электронных каналов. Поэтому относительным изменением пропускания интерференционных фильтров можно пренебречь.

С целью контроля периодически производят переключение интерференционных фильтров, укрепленных в диске, с одного оптического канала на другой и находят отношение сигналов в точках b и a :

$$W'_2 = \frac{\tilde{u}_a}{\tilde{u}_p} = \frac{\tau_2 \tau_4 \tau_5 S_8 \chi_2}{\tau_3 \tau_6 S_7 \chi_1 m} (1 - \kappa c L) = \frac{k_2}{k_1 m} (1 - \kappa c L). \quad (5)$$

Можно показать, что погрешность измерения концентрации c вследствие ухода градуировочной характеристики находят из соотношения

$$\Delta c = \left(\frac{1}{\kappa L} - c_0 \right) \left(k_1 \sqrt{\frac{W'_2}{W'_1}} - 1 \right), \quad (6)$$

где величины κL и k_1 определяются при первоначальной градуировке прибора, а c_0 — значение концентрации, соответствующее первоначальной градуировочной характеристике, определяемое по формуле (3) при $W_1 = W'_1$.

Истинное значение концентрации определяется по формуле:

$$c_0 = c_0 - \Delta c. \quad (7)$$

На рис. 2 приведены выходные характеристики для двух диапазонов. Газоанализатор формирует стандартный аналоговый сигнал

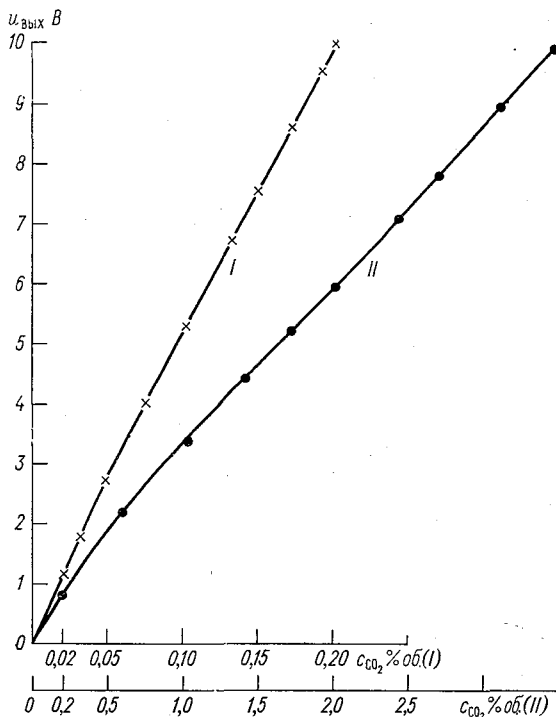


Рис. 2. Выходные характеристики газоанализатора для диапазонов измерения 0,02—0,2% об. (I) и 0,2—3,5% об. (II).

0—10 В. Основная приведенная погрешность не превышает $\pm 10\%$ верхнего предела измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы и приборы контроля степени загрязнения атмосферы.— В кн.: Сб. науч. тр. ВНИИ аналит. приборостр. Киев, 1976. 114 с.
2. Николаев А. Н. О тенденциях в развитии современной техники газового анализа с использованием ИК абсорбциометрии.— Измерительная техника, 1977, № 9, с. 71—74.
3. Приборы и методы анализа в ближней инфракрасной области.— М.: Химия, 1977. 280 с.
4. Прикладная ИК спектроскопия.— М.: Мир, 1970. 376 с.
5. Средства контроля состава воздушной производственной среды в СССР и за рубежом.— М.: Изд-во ВЦНИИОТ, 1974. 187 с.

В. И. Глушечков, В. И. Красов, И. С. Яновский

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ АТМОСФЕРЫ

Успехи развития микроволновой спектроскопии и техники СВЧ на современном этапе позволяют использовать микроволновую область электромагнитного спектра для целей количественного газового анализа и, в частности, для анализа загрязнения атмосферы [7, 8].

Принцип действия микроволнового спектрального газоанализатора основан на резонансном взаимодействии электромагнитного излучения СВЧ диапазона с молекулой анализируемого компонента, в результате чего происходит поглощение радиации, которое регистрируется детектором. Резонансное поглощение возможно только в газах, молекулы которых имеют постоянный дипольный момент; это имеет место для подавляющего большинства (около 90%) компонентов загрязнения атмосферы. В отличие от других диапазонов электромагнитного спектра (ИК, УФ, оптического) поглощение в микроволновом диапазоне обуславливается переходами между вращательными энергетическими уровнями и определяет характерные особенности микроволнового газового анализа.

Если для ИК диапазона характерны группы линий, образующие колебательно-вращательные полосы, то в диапазоне микроволн имеют место чисто вращательные спектры, состоящие из отдельных спектральных линий. Это уменьшает эффект перекрывания спектров, принадлежащих различным газам и дает возможность получить очень высокое разрешение [1].

Современные методы микроволновой спектроскопии обладают разрешающей способностью, в 10^5 раз превышающей разрешающую способность оптических спектрографов с дифракционной решеткой [3]. Резонансная частота вращательного перехода определяется главным образом величиной вращательной постоянной

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, I — момент инерции молекулы.

Каждая молекула анализируемых газов в силу различий состава, геометрических размеров и даже изотопных вариаций имеет строго определенные моменты инерции, что определяет характерные частоты спектральных линий.

Форма контура линии поглощения в основном зависит от эффекта межмолекулярного взаимодействия. Ширина линии поглощения на уровне 0,5 интенсивности $2\Delta\nu$ определяется выражением

$$2\Delta\nu = N\bar{v}_{отн}b^2, \quad (2)$$

где N — плотность молекул, пропорциональная давлению газа,

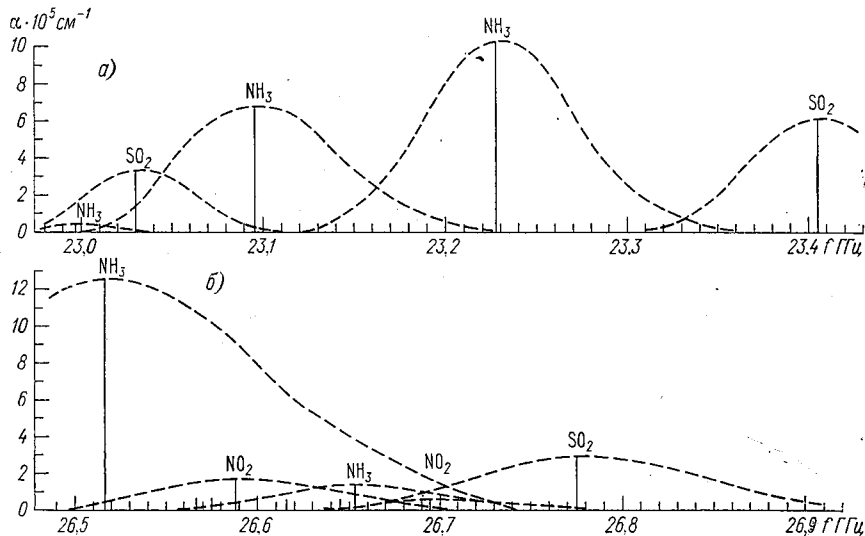


Рис. 1. Спектры поглощения NH_3 , SO_2 , NO_2 при давлении 10 мм рт. ст. (а) и 15 мм рт. ст. (б).

α — показатель поглощения.

$\bar{v}_{отн}$ — средняя относительная скорость соударяющихся молекул, b — диаметр молекулы.

Избирательность анализа в микроволновом диапазоне обеспечивается следующими путями: выбором диапазона частот, в котором спектральная линия анализируемого компонента достаточно удалена от линий других компонентов, и выбором давления, при котором уширение линий не приводит к их перекрытию. Как показывает расчет, для анализа смеси, состоящей из основных компонентов загрязнения атмосферы: SO_2 , NO_2 , NH_3 , N_2O , O_3 , достаточно давления в несколько мм рт. ст.

На рис. 1 показаны участки спектра для избирательного анализа SO_2 и NH_3 в атмосфере в смеси с выше указанными компонентами. Остальные компоненты атмосферного воздуха либо вообще не имеют вращательных спектральных линий (например,

CO₂ и N₂), либо имеют линии в другом участке спектра (например O₂, CO и N₂O). В микроволновом диапазоне принципиально можно выбрать условия для проведения избирательного анализа сложных газовых смесей, аналогичных атмосферным загрязнениям [6].

Следующей характерной особенностью анализа газового состава в рассматриваемом диапазоне является малая интенсивность поглощения радиации. Коэффициент экстинкции в диапазоне СВЧ на 3—4 порядка ниже, чем в ИК диапазоне. Однако технические возможности диапазона полностью компенсируют этот недостаток. Так, использование в качестве поглощающих кювет полых резонаторов позволяет получить эффективную длину излучения в среднем на 2 порядка больше, чем в многоходовых кюветах ИК диапазона, а спектральная мощность СВЧ источников на несколько порядков выше, чем у используемых в ИК области. Все это позволяет получить у микроволновых газоанализаторов чувствительность, не уступающую чувствительности спектральных анализаторов ИК диапазона, а по некоторым газам (аммиак, фреоны) даже превосходящую ее. Технический уровень современных источников излучения дает возможность применять малогабаритные стабильные по частоте СВЧ генераторы объемом в несколько см³ с мощностью до 500 МВт, что пока недостижимо в ИК диапазоне.

Исследование различных схем и методов детектирования поглощения в диапазоне СВЧ показали, что наиболее чувствительным является оптико-акустический метод детектирования [5], основанный на преобразовании поглощаемой газом электромагнитной энергии в тепловую и регистрации пульсаций давления в замкнутой ячейке чувствительным датчиком давления.

На рис. 2 показана схема оптико-акустического приемника (ОАП), используемого нами для работы в диапазоне СВЧ.

Уравнение состояния газа в дифференциальной форме для поглощающего объема ОАП можно записать следующим образом:

$$\Delta PV = \frac{m}{\mu} R \Delta T, \quad (3)$$

где ΔP — изменение давления газа, V — объем ячейки, m — масса газа, μ — молекулярная масса, R — универсальная газовая постоянная, ΔT — изменение температуры газа.

Уравнение теплового баланса

$$mc_V \Delta T = 4,19 \Delta W \tau, \quad (4)$$

где c_V — теплоемкость при постоянном объеме; ΔW — поглощаемая газом мощность излучения; $\tau = \frac{\pi}{\omega}$ — длительность импульса излучения.

Тогда для амплитуды пульсаций давления газа ΔP в абсолютно изолированной ячейке имеем

$$\Delta P = \frac{4,19 R}{\mu} \frac{\Delta W \pi}{c_V V \omega}. \quad (5)$$

В реальных условиях существования теплообмена амплитуда первой гармоники пульсаций давления в газе определится выражением

$$\Delta P_1 = \frac{\Delta W}{V} \frac{\Theta}{\sqrt{1 + (\omega\Theta)^2}} A, \quad (6)$$

где $A = \frac{8,38R}{\mu c_V} = \text{const}$, ω — частота модуляции излучения, $\Theta = \frac{P_{\text{всв}}}{\chi F R T}$ — тепловая постоянная ячейки, χ — коэффициент теплопроводности, F — площадь поверхности ячейки.

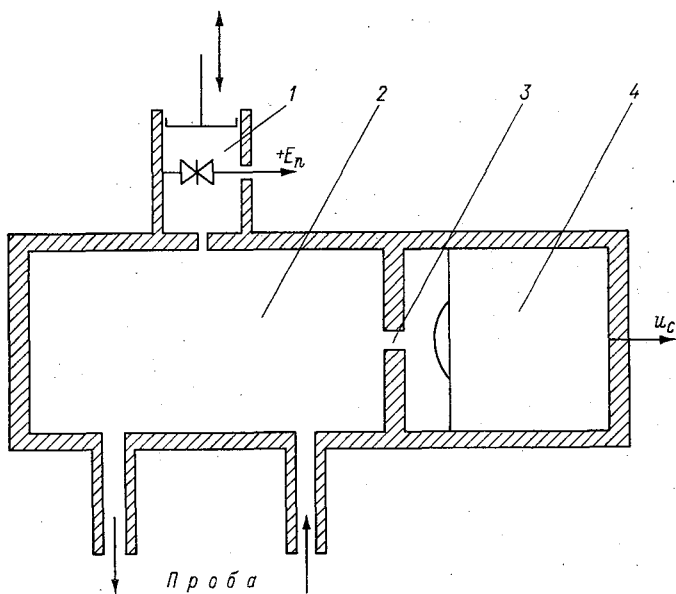


Рис. 2. Схема опико-акустического приемника микроволнового диапазона.

1 — источник СВЧ излучения, 2 — СВЧ резонатор, 3 — акустический канал, 4 — датчик пульсаций давления электродинамического типа.

Оценим предельную чувствительность опико-акустического детектирования. Флуктуации температуры газа определяются [4] как

$$\sqrt{\Delta T_{\Phi}^2} \frac{T}{\sqrt{N}}, \quad (7)$$

где $\sqrt{\Delta T_{\Phi}^2}$ — среднее квадратическое значение флуктуации, T — температура, N — число молекул газа в ячейке.

Повышение температуры газа при поглощении им мощности W в квазистатическом режиме запишем в виде

$$\Delta T_c \approx \frac{W\theta}{Nk}, \quad (8)$$

где k — постоянная Больцмана.

Приравнявая (7) и (8), получим выражение для оценки пороговой мощности:

$$W_{\min} \approx \frac{kT}{\theta} \sqrt{N}. \quad (9)$$

Для используемой нами оптико-акустической ячейки с параметрами $N \approx 0,5 \cdot 10^{19}$, $\theta \approx 10^{-2}$ и $kT \approx 4 \cdot 10^{-21}$ Вт значение

$$W_{\min} \approx 10^{-10} \text{ Вт.}$$

Газ в ячейке поглощает мощность

$$W = W_0(1 - e^{-\alpha L}) \approx W_0 \alpha c L \quad (\alpha L \gg 1), \quad (10)$$

где W_0 — поступающая в ячейку (резонатор) мощность, α — показатель поглощения газа, $L = \frac{Q\lambda}{2\pi}$ — эффективная длина излучения в ячейке, Q — добротность резонатора, λ — длина волны излучения.

Из (10) для нашего оптико-акустического приемника с параметрами $Q = 20\,000$, $\lambda = 1,3$ см для $W = 0,05$ Вт определим минимальное регистрируемое значение показателя поглощения $\alpha_{\min} \approx 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. Тогда, например, при анализе NH_3 , имеющего в этом диапазоне коэффициент поглощения 10^{-4} см^{-1} , пороговая концентрация составляет $0,76 \text{ мг/м}^3$.

Функциональная схема спектрального микроволнового газоанализатора с ОАП показана на рис. 3.

В качестве источника излучения применен генератор на диоде Ганна. Лучеприемным объемом ОАП служит цилиндрический полый резонатор с типом волны H_{013} . Диапазон возможной перестройки составляет 23—26 ГГц. Усилитель с коэффициентом усиления 10^6 имеет коэффициент шума не более 300. Для схемы с указанными характеристиками была определена предельная чувствительность по концентрации. За предельную чувствительность принималась концентрация, при которой отношение сигнал/шум равно 2. Расчет производился по формуле

$$C_{\min} = \frac{c_{\text{изм}} \bar{u}_{\text{ш}}}{u_{\text{вых}}}, \quad (11)$$

где $c_{\text{изм}}$ — измеряемая концентрация, $u_{\text{вых}}$ — выходное напряжение полезного сигнала, $\bar{u}_{\text{ш}}$ — среднее квадратическое значение напряжения шумов на выходе.

Приготавливались смеси воздух—аммиак с 10, 5 и 1%-ным содержанием аммиака. Среднее из трех измерений дает $c_{\min} \approx 1,5 \text{ мг/м}^3$. Стабильность определялась как изменение показаний при измере-

нии концентрации 1% фреона в воздухе в течение суток. Изменение не превышало 1%.

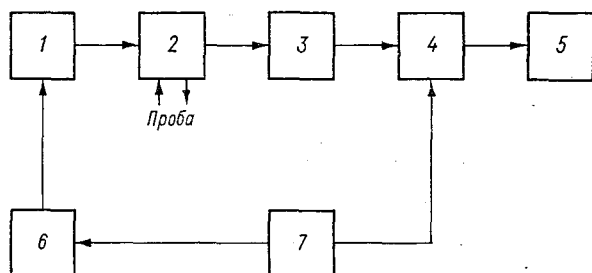


Рис. 3. Функциональная схема микроволнового газоанализатора с оптико-акустическим детектированием.

1 — источник СВЧ излучения, 2 — ОАП, 3 — узкополосный усилитель, 4 — синхронный детектор, 5 — показывающий прибор, 6 — модулятор, 7 — генератор частоты модуляции.

Градуировочная кривая анализа смеси аммиак—воздух показана на рис. 4.

Для анализа погрешности измерения примем, что поглощенная энергия преобразуется в сигнал отсчета с коэффициентом преоб-

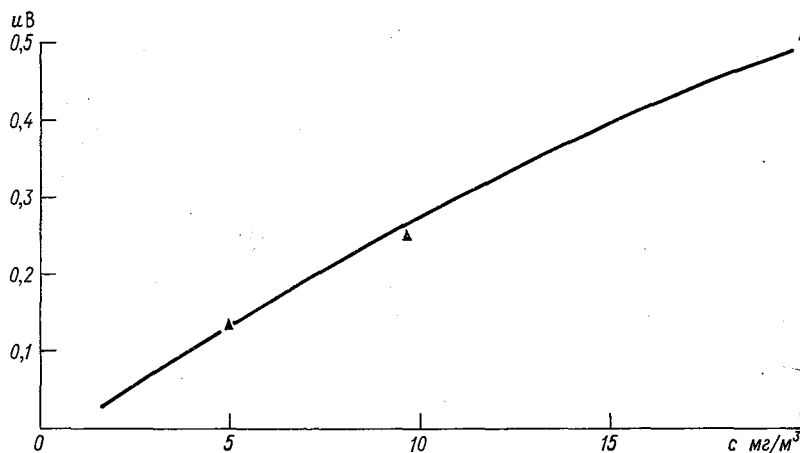


Рис. 4. Градуировочная кривая анализа смеси аммиак—воздух.

разования k_3 . Тогда, учитывая (10), полное уравнение измерения будет

$$N_{\text{отсч}} = k_3 W_0 \gamma c \frac{Q\lambda}{2\pi}, \quad (12)$$

где γ — коэффициент поглощения газа на длине волны поглощения λ , c — концентрация анализируемого газа.

Дифференцирование уравнения (12) приводит к выражению для относительной погрешности измерения $\delta_{N_{отсч}}$:

$$\delta_c \equiv \frac{\Delta N_{отсч}}{N_{отсч}} = \pm \frac{\Delta c}{c} \pm \frac{\Delta k_3}{k_3} \pm \frac{\Delta W_0}{W_0} \pm \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \pm \frac{\Delta Q}{Q} \pm \frac{\Delta \lambda}{\lambda}. \quad (13)$$

Оценим вклад каждой из составляющих δ_c . Значение $\frac{\Delta Q}{Q}$ определяется изменением добротности под воздействием изменения температуры; Q определяется конструктивными параметрами резонатора, диэлектрическими свойствами анализируемых компонентов, поэтому можно считать значение $\frac{\Delta Q}{Q}$ пренебрежимо малым.

Отношение $\frac{\Delta W_0}{W_0}$ определяется в основном изменением мощности излучения генератора под воздействием изменений температуры и напряжения питания. Используемый нами генератор имел температурный коэффициент мощности (ТКМ), равный 10^{-4} . Изменение мощности от напряжения питания вследствие большого коэффициента стабилизации составило 10^{-5} . Отношение $\frac{\Delta k_3}{k_3}$ для используемой нами схемы составляло 10^{-2} .

При оценке влияния изменений ΔP и ΔT на спектральную характеристику газа учитываем только изменение коэффициента поглощения γ при изменении T ; изменением ширины линии можно пренебречь, поскольку анализ производится на узкой полосе частот вблизи центра линии поглощения.

Расчет показывает, что изменение коэффициента поглощения при изменении $\Delta T = \pm 1^\circ$ составляет 1%.

Рассмотрим влияние температуры и давления анализируемой смеси на показания анализатора.

В том случае, когда концентрация анализируемого компонента в смеси c выражена в объемных долях, колебания плотности смеси вызывают лишь изменения массы вещества в объеме ячейки. Число анализируемых молекул N в объеме ячейки V можно представить как отношение массы m к молекулярной массе μ :

$$N = \frac{m}{\mu} = \frac{PV}{RT\mu} c. \quad (14)$$

Таким образом, увеличение давления приводит к завышению показаний, а увеличение температуры — к занижению.

Относительное изменение показаний под влиянием обоих факторов будет

$$\frac{dN}{N} = \frac{dp}{P} - \frac{dT}{T}. \quad (15)$$

Значение концентрации, соответствующее новым условиям (T, P) :

$$c' = c + c \frac{dN}{N},$$

тогда

$$c = \frac{c'}{1 + \frac{dN}{N}} = \frac{c'}{1 + \frac{P}{P_0} - \frac{T}{T_0}}, \quad (16)$$

где P_0 и T_0 — начальные значения давления и температуры.

Например, изменение показаний, вызванное изменением массы анализируемой смеси под воздействием колебаний плотности при рабочих давлениях $P = 10 \pm 1$ мм рт. ст. и изменении $T = \pm 1^\circ$ составит 9%.

Анализ составляющих δ_c показывает, что основным вкладом в величину погрешности измерения являются изменения плотности и коэффициента поглощения газа под воздействием температуры.

Повышение чувствительности может быть достигнуто следующими путями: увеличением добротности резонаторов, в частности использованием открытых резонаторов с добротностями, превышающими 10^5 ; повышением мощности источника СВЧ; применением импульсной модуляции высокой скважности.

Повышение стабильности измерений может быть достигнуто использованием двухканальной дифференциальной схемы измерения, термостатированием ОАП.

Результаты проведенных исследований дают основания считать спектральный анализ в микроволновом диапазоне перспективным методом определения количественного состава атмосферных загрязнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуди Р. М. Атмосферная радиация. — М.: Мир, 1966. 522 с.
2. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962. 892 с.
3. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. — М.: Мир, 1968. 671 с.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964, с. 403—473.
5. Рудин В. Л. Оптико-акустический приемник электромагнитных волн сантиметрового диапазона и его применение для количественного газового анализа. — Оптика и спектроскопия, 1968, т. 24, вып. 4, с. 602—607.
6. Gordon E. J., Everette T. B. Determination of number of frequency measurements necessary for microwave identification of a gas in a mixture. — Anal. Chem. 1971, vol. 43, N 6, 656—663.
7. Hrubesh L. W. Microwave rotational spectroscopy: a technique for specific pollutant monitoring. — Radio Sci., 1973, vol. 8, N 3, 167—175.
8. Lovas F. J. Application of microwave spectroscopy to chemical analysis. — ICA Trans., 1975, vol. 14, N 2, 145—151.

В. Б. Милев, В. И. Красов

ФОТОИОНИЗАЦИОННЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРЕ

Углеводородные соединения являются наиболее представительной группой веществ, образующих загрязнения атмосферы. Они характеризуются следующими свойствами:

- канцерогенностью ряда углеводородов, например полициклических;

- токсичностью продуктов фотохимических реакций с окислами азота и серы;

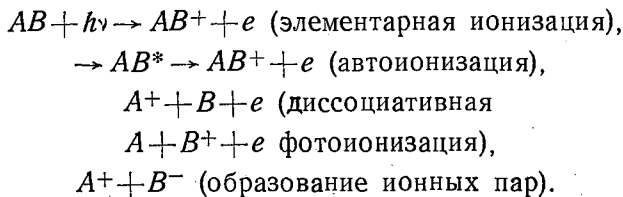
- каталитическими свойствами в случае образования сернокислых аэрозолей.

В силу этих факторов большое внимание уделяется контролю суммарных углеводородов, а также углеводородов за вычетом метана, которые участвуют в образовании фотохимических смогов.

В настоящее время для измерения содержания углеводородов применяются абсорбционные (в ИК области спектра) и пламенно-ионизационные методы. Этим методам присущ ряд недостатков: абсорбционные обладают низкой чувствительностью, а пламенно-ионизационные при высокой чувствительности требуют хорошо очищенного водорода, «нулевых» газовых смесей и катализаторов для вычета метана.

Проведенные в последнее время исследования в УФ области спектра создали предпосылки для использования явления фотоионизации органических молекул с целью определения их содержания [2]. Одним из возможных методов, решающих последнюю задачу, является фотоионизационный метод, нашедший применение в последнее время в изготовлении промышленных приборов [2].

В основе лежит принцип ионизации молекул исследуемого вещества ультрафиолетовым излучением [1, 4]. Механизмы фотоионизационных процессов достаточно многообразны (элементарная ионизация, автоионизация, диссоциативная фотоионизация с образованием разных осколочных ионов, а также распад молекул с образованием ионных пар):



Здесь AB — исходная молекула, $h\nu$ — энергия кванта, AB^+ — молекулярный ион, AB^* — возбужденная молекула, A^+ и B^- — ион радикала.

В случае фотоионизации молекул монохроматическим ультрафиолетовым излучением энергетическое уравнение может быть записано в виде

$$h\nu = I_p + E_{\max}, \quad (1)$$

где I_p — потенциал ионизации молекул (т. е. минимальная энергия при которой происходит ионизация), $h\nu$ — энергия кванта, $E_{\max}$ — максимальная кинетическая энергия электрона фотоионизации.

Из уравнения (1) следует, что ионизация будет иметь место при энергии квантов большей или равной потенциалу ионизации молекул.

Закон появления ионного тока фотоионизации может быть различным. При элементарной ионизации в зависимости от энергии кванта он имеет вид шаговой функции. При фотоионизации более сложных молекул, в основном органических, появление тока определяется экспоненциальной зависимостью за счет сильной заселенности верхних колебательных уровней молекул. В этом случае появление ионного тока возможно при энергиях фотонов меньших, чем потенциал ионизации молекул.

Вероятность ионизации может быть выражена через коэффициент поглощения μ (с поправкой на рассеивание). Если в камеру, наполненную газом, попадает пучок монохроматического света интенсивностью I_0 , то I_x представляет собой интенсивность на расстоянии x . Так как I_0 — «мощность», переносимая пучком 1 эрг/с, то $I_0/h\nu$ есть число квантов, приходящих в 1 с. Число квантов, поглощенных вдоль пути dx , равно $dz = -\mu x dx$, где μ — коэффициент поглощения для данной длины волны и плотности газа при нормальных условиях (см^{-1}).

Принимая $z = z_0$ при $x = 0$, имеем

$$\frac{z}{z_0} = e^{-\mu x}.$$

Это отношение представляет собой относительное число квантов в 1 с на расстоянии x . Число квантов, поглощенных в промежутке 0 и x , равно $z_0 - z$, и, таким образом, число пар ионов, образованных в 1 с вдоль пути x см (λ в Å), составляет

$$z|_0^x = \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-\mu x}) = 5 \cdot 10^7 I_0 \lambda (1 - e^{-\mu x}).$$

Для условий, отличных от нормальных, выражение для z (ион/с) примет вид

$$z|_0^x = 5 \cdot 10^7 I_0 x \left(1 - e^{-\frac{P_i}{760} \frac{273}{T} \mu x} \right),$$

где P_i — давление измеряемого ингредиента в торрах, T — температура в кельвинах.

Для парциальных давлений 10^{-7} — 10^{-2} торр и длин поглощения x до 2 см выражение для z (ион/с) можно упростить:

$$z|_0^x = 5 \cdot 10^7 I_0 \lambda \left(\frac{P_i}{760} \frac{273}{T} \mu x \right).$$

Если все ионы удаляются полем ионизационной камеры, то протекающий ток будет

$$i = q_0 z|_0^x = 7,95 \cdot 10^{-12} I_0 \lambda \left(\frac{P}{760} \frac{273}{T} \mu x \right), \quad (2)$$

где $q_0 = 1,59 \cdot 10^{-19}$ К — заряд электрона.

Для парциальных давлений, больших 10^{-2} торр, протекающий ток равен

$$i = 7,95 \cdot 10^{-12} I_0 \lambda \left(1 - e^{-\frac{P}{760} \frac{273}{T} \mu x} \right). \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) являются линейной и экспоненциальной частью градуированной характеристики метода. Диапазон линейной части градуировочной характеристики метода определяется типом ионизируемых молекул (коэффициент μ), а также их концентрацией. Линейный предел характеристики 2000 ppm (по бензолу) [2].

Рассмотрим различные органические и неорганические молекулы и их потенциалы ионизации [4, 5] (табл. 1).

Предварительно обозначим энергию квантов источников излучения, используемых для ионизации. Это $h\nu = 10,2$ эВ, (1216 Å) или $h\nu = 10,03$ эВ (1236 Å).

Как видно из таблицы, основные компоненты атмосферы не ионизируются. Не ионизируются также парафины C_1 — C_4 . Остальные парафины подвержены ионизации. Алкены, за исключением ацетилена, ионизируются. У этилена, который имеет потенциал ионизации выше порога, за счет большой заселенности колебательных уровней появление фотоионизационного тока наблюдается и при данных энергиях квантов.

Все альдегиды могут быть обнаружены (за исключением формальдегида). Кетоны, спирты и ароматические углеводороды ионизируются с большей или меньшей вероятностью.

Из неорганических молекул возможна ионизация аммиака, окиси азота и сероводорода, хотя эффективность их ионизации в 3—30 раз меньше, чем ароматических углеводородов (табл. 2).

Относительно низкие ионизационные потенциалы для большинства органических соединений соответствуют большим молекулам, и чем больше молекула, тем ниже потенциал ионизации, т. е. воз-

Таблица 1

Название	Химическая формула	I_p эВ
Азот	N_2	15,79
Кислород	O_2	12,10
Аргон	Ar	14,71
Углекислый газ	CO_2	13,78
Вода	H_2O	12,62
Оксид азота	NO	9,26
Двуокись азота	NO_2	10,30
Двуокись серы	SO_2	12,34
Озон	O_3	12,06
Аммиак	NH_3	10,07

Парафины и циклопарафины

Метан	CH_4	12,98
Этан	C_2H_6	11,49
Пропан	C_3H_8	11,07
Бутан	C_4H_{10}	10,50
Гексан	C_6H_{14}	10,18
Гептан	C_7H_{16}	10,08
Циклопропан	$(CH_2)_3$	10,06
Циклогексан	$(CH_2)_6$	9,88
Метилциклогексан	$CH_3-CH(CH_2)_5$	9,86

Алкены и циклоалкены

Этилен	$CH_2=CH_2$	10,51
Пропилен	$CH_2=CH-CH_3$	9,73
1,3-цис-Бутадиен	$CH_2=CH-CH=CH_2$	8,75
Циклогексан	$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} CH_2$	8,94

Спирты

Метанол	CH_3-OH	10,85
Этанол	C_2H_5-OH	10,48
1-Пропанол	$(CH_3)_2CH-OH$	10,16
1-Бутанол	C_4H_9-OH	10,04

Название	Химическая формула	I_p эВ
Альдегиды		
Ацетальдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$	10,21
<i>n</i> -Бутиловый альдегид	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CHO}$	9,86
Кетоны		
Ацетон	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	9,69
Метилэтилкетон	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	9,51
Циклогексанон	$\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}=\text{O}$	9,14
Алкилбензолы		
Бензол	C_6H_6	9,24
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	8,82
Ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3)_2$	8,48

Таблица 2

Газ	Фотоионизационная чувствительность	Газ	Фотоионизационная чувствительность
Параксилол	11,4	Хлористый винил	5,0
Метаксилол	11,2	Метилизоцианат	4,5
Бензол	10,0	Метилмеркаптан	4,3
Толуол	10,0	Диметилсульфид	4,3
Диэтилсульфид	10,0	Аллиловый спирт	4,2
Диэтиламин	9,9	Пропилен	4,0
Стирол	9,7	Циклогексан	3,4
Трихлорэтилен	8,9	Крононовый альдегид	3,1
Сероуглерод	7,1	Акролеин	3,1
Ацетон	6,3	Пиридин	3,0
Тетрогидрофуран	6,0	Сероводород	2,8
Метилэтилкетон	5,7	Дибромэтилен	2,7
Метилизобутилкетон	5,7	Гексан	2,2
Циклогексанон	5,1	Гептан	1,7
		Окись азота	0,6
		Аммиак	0,3

возможность обнаружения высокомолекулярных соединений повышается.

В табл. 2 [6] приводятся данные по относительной фотоионизационной чувствительности различных газов. Как видно из таблицы, ароматические вещества дают высокую чувствительность, в то время как сложные вещества с углеродом и хлором — низкую. Резкое увеличение чувствительности происходит, когда два атома водорода аммиака заменяются на этиловые группы, например диэтиламин.

Анализ табличных данных позволяет оценить возможность практического применения фотоионизационного метода, включая измерение неметановых углеводородов в атмосфере. Отсутствие чувствительности к метану и в то же время высокая чувствительность к неметановым углеводородам дают возможность измерения концентраций углеводородов.

Возможности метода ограничены энергией квантов излучения, которые могут быть использованы в условиях реальной атмосферы (без уменьшения давления в ионизируемом объеме) за счет поглощения излучения воздухом, а также техническим уровнем источников УФ излучения.

В качестве источников в настоящее время можно применять водородные лампы, имеющие многолинейчатый спектр, лежащий в области 1670—900 Å, с окнами из MgF, а также резонансные источники, например криптоновый, излучающий 99% квантов с длиной волны 1236 Å [3].

Другое ограничение, связанное с поглощением атмосферы, заключается в следующем. Молекулярный азот в области длин волн 1000—1500 Å имеет слабое поглощение μ [7]. Тогда как кислород имеет несколько сильных полос поглощения [8] (см. рис. 1).

Как видно из рис. 1, минимальное поглощение находится в области 1216 Å, что соответствует Лайман- α линии спектра водородной лампы. Поглощение кислорода в области 1230—1249 Å на порядок больше.

Использование источников с большей длиной волны практически исключает их применение вследствие малой эффективной длины ионизации (0,5—1 мм). Водяной пар в области 1200—1400 Å также достаточно сильно поглощает [9] (рис. 2), но вследствие небольшой концентрации его поглощение не вносит значительного вклада в уменьшение выходного сигнала.

Для оценки погрешностей метода воспользуемся выражением для ионного тока на линейном участке градуировочной характеристики:

$$i = k I_0 \lambda \left(\frac{P}{760} \frac{273}{T} \mu x \right),$$

$I_0 \lambda$ — количество квантов в 1 с, испускаемых источником УФ излучения, x — длина пути, на котором происходит ионизация. При реализации метода в газоанализатор эта величина постоянная и равна длине ионизационной камеры, μ — коэффициент поглощения,

зависящий от ионизируемого газа. Для конкретных условий k величина постоянная.

Переходя к приращениям, имеем

$$\frac{\Delta i}{i} \approx \frac{\Delta I_0 \lambda}{I_0 \lambda} + \frac{\Delta P_i}{P_i} + \frac{\Delta T}{T} + \dots \quad (4)$$

Таким образом, флуктуации полного тока зависят от пульсации

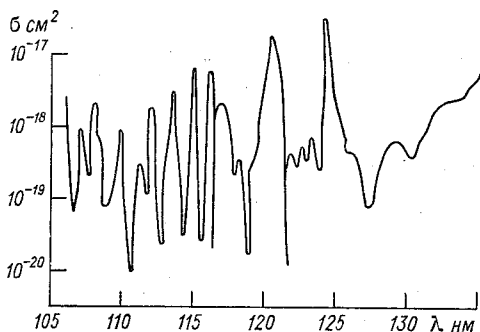


Рис. 1. Спектр поглощения кислорода.

источника УФ излучения, пульсации давления измеряемого ингредиента и колебаний температуры.

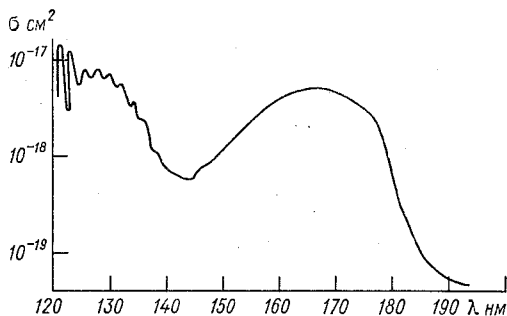


Рис. 2. Спектр поглощения воды.

1. Первый член в правой части выражения (4) представляет собой пульсацию интенсивности источника УФ излучения. Для источников, применяемых в этих целях, величина нестабильности составляет 1%.

2. Второй член выражения (4) есть величина пульсации давления в ионизационном объеме рабочей камеры. В нашем макете газоанализатора она составляла 5%.

3. Третий член выражения (4) — зависимость полного тока от температуры. Изменение температуры на $\pm 30^\circ\text{C}$ ведет к изменению ионного тока на 20%. Таким образом, для повышения стабильности газоанализатора необходимо введение температурной коррекции

или стабилизации температуры пробы. При стабилизации температуры пробы до $\pm 5^\circ\text{C}$, погрешность в определении полного тока составляет 3%.

Следовательно, суммарная погрешность газоанализатора с учетом температурной стабилизации пробы 9%.

Блок-схема газоанализатора, реализующая фотоионизационный метод, представлена на рис. 3 [2]. Прибор конструктивно разделен на два модуля, которые связаны между собой электрическим кабелем. Выносной блок 1—3 состоит из источника излучения 1, камеры ионизации 2, представляющей собой два электрода, на которые подается напряжение смещения для увеличения эффективности сбора ионов. Один из этих электродов является коллектором

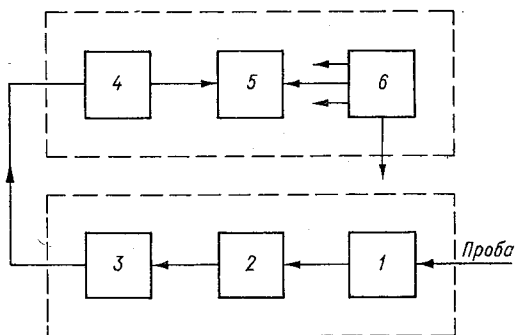


Рис. 3. Блок-схема фотоионизационного газоанализатора.

1 — побудитель расхода, 2 — камера ионизации, 3 — источник УФ излучения, 4 — усилитель постоянного тока, 5 — регистрирующий блок, 6 — блок питания источника излучения и электронной схемы.

ионов. Побудитель расхода 1 обеспечивает непрерывную подачу пробы.

Второй модуль состоит из усилителя постоянного тока 4, устройства считывания показаний 5, устройства вывода данных на самописец, контрольные устройства нуля и пределы измерения, а также блоков питания УФ источника измерения и электронной схемы 6.

Датчик (УФ источник, полая камера и побудитель расхода) может быть установлен в точке отбора пробы, для того чтобы устранить абсорбцию пробы и уменьшить время прохождения пробы для измерений. Сигнал, полученный в результате ионизации, усиливается и подается на регистрирующий прибор или самописец. Переключатель пределов имеет пять диапазонов в зависимости от концентрации углеводородов в пробе. Нами был изготовлен лабораторный макет фотоионизационного газоанализатора, основные параметры которого приведены в табл. 3.

Проведенные экспериментальные исследования фотоионизационного газоанализатора позволили определить чувствительность измерения органических компонентов $0,05 \text{ мг/м}^3$ (по бензолу), а также диапазон измерения. Линейный диапазон характеристики $0—500 \text{ мг/м}^3$, нелинейный $500—2000 \text{ мг/м}^3$.

Таблица 3

Характеристика	Значение
Диапазон	$0—2000 \text{ мг/м}^3$
Чувствительность	$0,05 \text{ мг/м}^3$
Время срабатывания	20 с
Относительная приведенная погрешность	15 %
Диапазон линейности	$0—500 \text{ мг/м}^3$

Таким образом, фотоионизационный метод позволяет создать автоматический малогабаритный прибор для контроля углеводородов за вычетом метана, который может найти применение для определения городских загрязнений и выбросов промышленных предприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

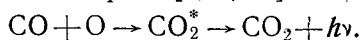
1. Вилесов Ф. И. Фотоионизация атомов и молекул.— УФН, 1963, с. 669.
2. Газоанализатор.— Приборы для научных исследований, № 11, 1975, с. 163.
3. Зайдель А. Н., Шрейдер Е. Я. Вакуумная спектроскопия и ее применение.— М.: Наука, 1976. 471 с.
4. Успехи фотоники, 1975, № 5.
5. Успехи фотоники, 1971, № 2.
6. Driscoll I. N. Photoionisation detectors in GH.— G. Chromatography, 1974, vol. 134. 49 p.
7. Lofthus A. The molecular spectrum of nitrogen.— Univ. Oslo, 1960. 43 p.
8. Watanabe K., Inn E. C. I., Zelikoff M. Assorption Coefficients of Oxygen in the vacuum ultraviolet.— G. Chem. Phys., 1953, vol. 21. 1026 p.
9. Watanabe K., Zelikoff M. Assorption coefficients of water vapor in the vacuum ultraviolet.— G. Opt. Soc. Am., 1953, vol. 43. 753 p.

К. Н. Вишератин, Е. А. Королева, Л. Э. Хворостовская

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИ УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Измерение малых концентраций окиси углерода является одной из важных проблем, связанных с охраной окружающей среды. В большинстве случаев концентрация молекул СО в атмосфере определяется по поглощению излучения с длиной волны около 4,6 мкм. Основная ошибка этого метода связана с присутствием в смеси атмосферных газов мешающих компонент (СО₂, водяного пара и др.) [3].

Предлагаемый в данной работе метод обнаружения СО основан на хемилюминесценции, появляющейся при горении окиси углерода в атомарном кислороде [8, 9, 13]:



(1)

Электромагнитное излучение возникает в видимой области спектра в диапазоне от 3000 до 5000 Å и имеет максимум вблизи 4000 Å. Подробный анализ этого спектра был проведен Диксоном [8]. В настоящее время принято считать, что при ассоциации СО с атомом кислорода образуется молекула СО₂ в состоянии ³B₂, пересекающемся с состоянием ¹B₂. Уровни энергии молекулы СО₂ показаны на рис. 1. Оптически разрешены переходы с уровня ¹B₂ на основное состояние СО₂ (¹Σ_g⁺). Наблюдаемое излучение идет с низких колебательных состояний ¹B₂ на верхние колебательные состояния ¹Σ_g⁺ [12]. Предполагается, что сплошной спектр обусловлен двойными соударениями типа (1), а накладывающаяся на него слабая системы полос — реакцией тройного соударения [10]:

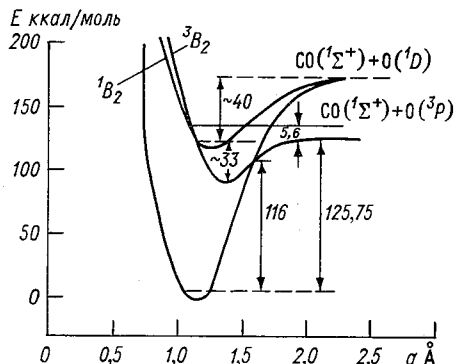
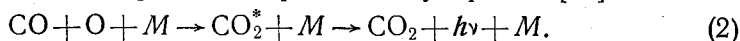


Рис. 1. Уровни энергии E молекулы СО₂ в зависимости от межатомного расстояния α [11].

Излучательные константы скоростей реакций (1) и (2) соответственно равны $2 \cdot 10^{-20}$ см³/с и $6 \cdot 10^{-36}$ см⁶/с [2, 3].

Суммарная интенсивность хемилюминесценции практически определяется реакцией (1) и выражается так

$$I = [\text{CO}_2^*] A = [\text{CO}] [\text{O}] k_1, \quad (3)$$

где $[\text{CO}]$, $[\text{O}]$, $[\text{CO}_2^*]$ — концентрации молекул окиси углерода, атомов кислорода и электронно-возбужденных молекул двуокиси углерода соответственно; A — вероятность перехода с низких колебательных состояний 1B_2 на высокие колебательные состояния $^1\Sigma_g^+$ молекулы CO_2 .

Добавляя к смеси, содержащей молекулы CO , известное количество атомарного кислорода (например, из микроволнового раз-

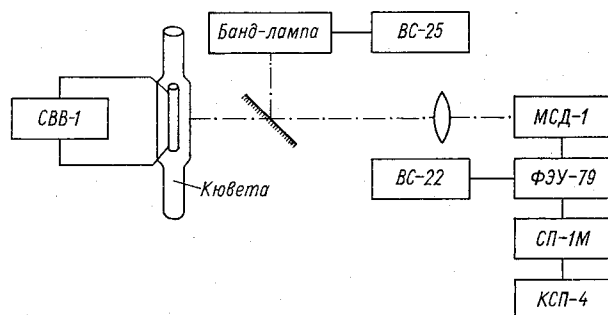
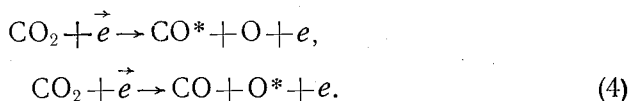


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

ряда в O_2) и измеряя интенсивность I , можно легко вычислить концентрацию CO .

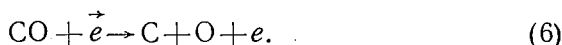
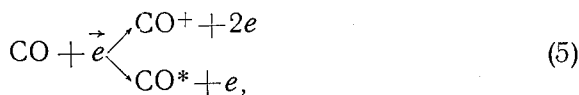
В данной работе измерялась интенсивность излучения, обусловленного реакцией (1). Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Установка включала в себя реакционную кювету, монохроматор МСД с решеткой, имеющей 600 штрихов на 1 мм, фотоумножитель ФЭУ-79, электрометрический усилитель СП-1М и самописец КСП-4. Цилиндрическая кювета из молибденового стекла длиной 32 см заполнялась углекислым газом, содержащим не более 0,2 % примесей. В центральной части кюветы вдоль ее оси расположены коаксиальные электроны диаметром 2 и 4 см и длиной 10 см.

При зажигании разряда в CO_2 часть молекул CO_2 диссоциировала под действием электронных ударов на CO и O как в основных, так и в возбужденных состояниях:



Сечения σ_4 процессов типа (4) измерены в работе [6] и имеют порядок 10^{-18} см². Молекулы CO в свою очередь разрушаются ча-

стично при диссоциации, частично при ионизации и возбуждении:



Сечения таких процессов даются в работах [7, 14], причем они имеют порядок 10^{-17} см². Важную роль в выводе из реакционного объема СО и О играет диффузия к стенке разрядной трубки и кюветы.

«Осколки» СО₂, образующиеся в разряде, диффундируют из разрядной зоны в те части кюветы, где разряд отсутствует. В стационарном режиме СО и О равномерно распределяются по всему объему кюветы, за исключением пристеночных областей, по закону для парциальных давлений для идеального газа. Возбужденные и ионизованные компоненты, имеющие ту же молекулярную массу, что и нейтральная молекула, не будут оказывать влияния на парциальные давления. За пределами разряда ионы быстро рекомбинируют, а возбужденные частицы теряют энергию при столкновениях с молекулами СО₂ или на стенке. Поэтому, чтобы сделать количественные оценки концентраций СО и О, достаточно учесть процессы (4) и (6), в которых возникновение и гибель молекул СО и О сопровождается появлением частиц с другой атомной массой. Тогда уравнения баланса для этих частиц будут выглядеть следующим образом:

$$[\text{CO}_2] n_e v_e \sigma_4 = [\text{CO}] n_e v_e \sigma_6, \quad (7)$$

$$[\text{CO}_2] n_e v_e \sigma_4 + [\text{CO}] n_e v_e \sigma_6 = [\text{O}] \frac{5,8D}{Pr^2}, \quad (8)$$

где n_e — концентрация электронов, v_e — скорость электронов, D — коэффициент диффузии атомов кислорода в СО₂, P — давление газа в разрядной трубке, r — радиус разрядной трубки.

Уравнение (7) описывает процессы (4) и (6), а в (8) в левой части дано возникновение атомов О в процессах диссоциации, в правой части — диффузия этих атомов к стенке [5]. Из (7) и (8) определяем концентрацию для О и СО:

$$[\text{CO}] = [\text{CO}_2] \frac{\sigma_4}{\sigma_6}, \quad (9)$$

$$[\text{O}] = \frac{[\text{CO}_2] n_e v_e \sigma_4 + [\text{CO}] n_e v_e \sigma_6}{\frac{5,8D}{Pr^2}} = \frac{[\text{CO}_2] n_e v_e \sigma_4 + [\text{CO}_2] \frac{\sigma_4}{\sigma_6}}{\frac{5,8D}{Pr^2}}. \quad (10)$$

Уравнение (9) линейно связывает $[\text{CO}]$ с $[\text{CO}_2]$, причем $[\text{CO}]$ примерно на порядок меньше $[\text{CO}_2]$. Концентрация молекул СО₂ рассчитывается из соотношения

$$P = NkT, \quad (11)$$

где $N = [\text{CO}_2]$, а $T = 300$ К по всему объему кюветы.

Сделаем оценки для давления CO_2 в кювете, равного 10 торр. При таких условиях $[\text{CO}] = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а $[\text{O}] = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а интегральная интенсивность спектра хемилюминесценции по (3) оценивается как 10^{11} квант из единичного объема кюветы.

Для измерений был выбран участок кюветы, расположенный в 2 см от окна, наблюдения велись перпендикулярно к оси кюветы. В выбранной точке кюветы спектр рассеяния от излучения разряда практически отсутствует, поэтому все получаемое излучение обусловлено хемилюминесценцией.

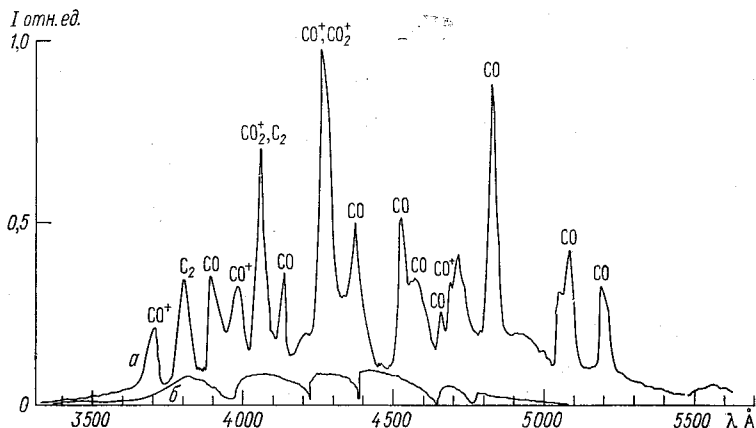


Рис. 3. Характерный вид спектров разряда (а) и хемилюминесценции (б).

На рис. 3 приведены характерные распределения интенсивностей по длинам волн для спектров разряда и хемилюминесценции. Эксперимент проведен при давлениях CO_2 , равных 3—14 торр и токе $i = 60$ мА в зоне разряда. Абсолютные интенсивности спектров измерялись с помощью банд-лампы по методу, предложенному в работе [1]. Полученное в нашей работе распределение интенсивности по длинам волн в абсолютных единицах представлено на рис. 4.

Измеренная экспериментально интегральная интенсивность хемилюминесценции при давлении в кювете $P = 10$ торр составляет $0,7 \cdot 10^{11}$ квант/см³ и хорошо совпадает по порядку величины с приведенными выше теоретическими оценками. Это означает, что механизм реакции хемилюминесценции выбран правильно, а предложенный метод может быть использован для обнаружения СО. Наименьшая концентрация СО, зарегистрированная в нашем эксперименте при недостатке О, составляет 10^{13} см⁻³ (0,5 мг/м³). Так как интегральная интенсивность определяется произведением концентраций СО и О, то создание избыточной концентрации атомарного

кислорода дает возможность значительно уменьшить порог обнаружения СО.

Следует отметить, что присутствие озона не влияет в наших условиях на интенсивность спектра, так как оценки показывают, что $[O_3] = 10^{10} \text{ см}^{-3}$, а константа скорости реакции $CO + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2$ много меньше, чем k_1 [4].

Хемилюминесценцию при реакции с атомарным кислородом можно использовать для определения концентрации окиси азота

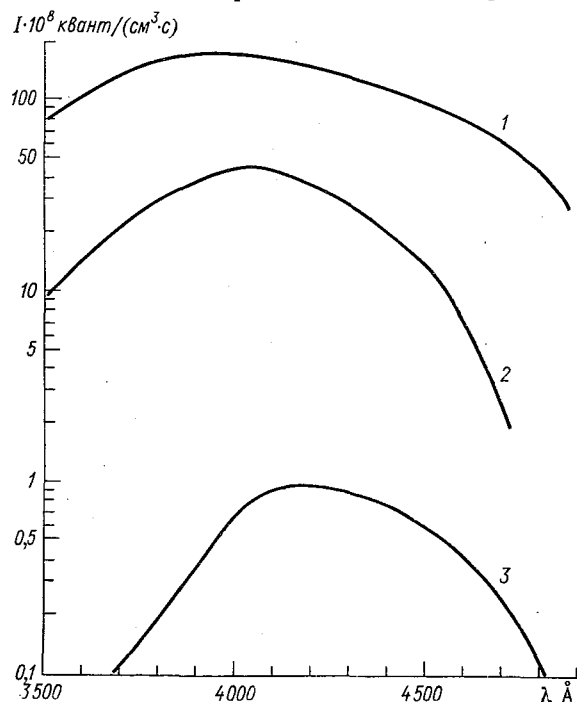


Рис. 4. Зависимость абсолютной интенсивности спектра от длины волны.

1) $p=11$ торр, 2) $p=5$ торр, 3) $p=0,6$ торр.

NO [3]. Спектр, появляющийся в результате ассоциации NO и O, имеет коротковолновую границу 4000 Å, а максимум в области 6000 Å; излучательная константа скорости этого процесса $10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$. Так как спектры хемилюминесценции, возникающие при реакции молекул NO и CO с атомарным кислородом, практически разделяются, хемилюминесцентную реакцию с атомами O можно использовать для одновременного определения концентраций этих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубовский Ю. Б. Об определении интенсивности излучения объемного источника.— Вестник ЛГУ, 1967, № 10, вып. 2, с. 64—68.
2. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций.— М.: Наука, 1971. 75 с.

3. Лабораторные исследования аэрономических реакций.—Л.: Гидрометеониздат, 1970. 228 с.

4. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы.—М.: Мир, 1978. 350 с.

5. Фабрикант В. А. К теории опытов с дезактивацией метастабильных атомов при столкновениях с атомами и молекулами.—Оптика и спектроскопия. 1958, т. 5, вып. 6, с. 711—712.

6. Ajello J. M. Emission cross sections of CO_2 by electron impact in the interval 1260—4500 Å II.—J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, N 7, p. 3169—3177.

7. Ajello J. M. Emission cross sections of CO by electron impact in the interval 1260—5000 Å. I.—J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, N 7, p. 3158—3168.

8. Dixon A. The carbon monoxide flame bands.—Proc. Roy. Soc., 1963, A 1362, 275, p. 431—439.

9. Inn E. C. J. Rate of recombination of oxygen atoms and CO at temperatures below ambient.—J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, N 4, p. 1589—1590.

10. Gaydon A. G. The flame spectrum of carbon monoxide. III. The cool flame.—Proc. Roy. Soc., 1943, A 182, N 989, p. 199—206.

11. Lin M. C., Bauer S. H. Bimolecular reaction of N_2O with CO and the recombination of O and CO as studied in a single-pulse shock tube.—J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, N 8, p. 3377—3391.

12. Mulliken R. S. The lower excited states of some simple molecules.—Can. J. Chem., 1958, vol. 36, N 1, p. 10—23.

13. Niki H., Stuhl F. Measurements of rate constants for termolecular reactions of $\text{O}(^3\text{P})$ with NO, O_2 , CO, N_2 , and CO_2 using a pulsed vacuum-uv photolysis-chemiluminescent method.—J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, N 8, p. 3943—3953.

14. Phelps A. V., Lowke J. J., Irwin B. W. Predicted electron transport coefficients and operating characteristics of $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—He}$ laser mixtures.—J. Appl. Phys., 1973, vol. 44, N 10, p. 4664—4671.

В. А. Цветков

ИНФОРМАЦИОННЫЙ КРИТЕРИЙ СРАВНЕНИЯ АБСОРБЦИОННЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Абсорбционные спектральные газоанализаторы нашли широкое применение в решении задач контроля состава загрязнений атмосферы. Возрастающее количество приборов этого класса, а также тенденции современного приборостроения, направленные на унификацию и создание функциональных типовых рядов, ставят задачу проведения их анализа и сравнения.

Для различных спектрометрических приборов с целью наиболее полного раскрытия их возможностей существуют различные критерии сравнения, такие, как критерий Киселева—Паршина, П. Жаккино, В. Экхарда и др. [5]. Однако они характеризуют лишь предельные возможности приборов и только при особых условиях проведения измерений.

Наиболее перспективным для поставленной выше задачи является информационный анализ. Целесообразность использования информационных характеристик связана с тем, что они позволяют: а) описать весь тракт получения и переработки информации с помощью единого математического аппарата и б) оценить эксплуатационные возможности измерительных устройств.

В частности, для задачи определения максимума информации за единицу времени безотносительно к затрачиваемой на это энергии возможная оценка газоанализаторов сводится к определению информации, получаемой за одно измерение [3]. Для задач совместного учета затрат и получаемой при этом информации наиболее целесообразен информационно-энергетический показатель [2], который в настоящее время применяется для анализа электронизмерительных приборов.

Процесс получения информации о концентрации анализируемых газов основан на общих термодинамических соотношениях статистической физики, что позволяет сравнивать различные по структуре абсорбционные газоанализаторы с помощью информационно-энергетического коэффициента полезного действия $\eta_{из}$, который в самом общем виде можно представить [6] следующим образом:

$$\eta_{из} = \frac{(Pt)_{пол}}{Pt}, \quad (1)$$

где $(Pt)_{\text{пол}}$ — минимальная энергия, необходимая для получения информации; Pt — реальная энергия, потребляемая во время измерения (в нашем случае — анализируемой газовой смесью).

Для спектральных газоанализаторов удобно проводить анализ для потоков, приведенных ко входу фотоприемника. Тогда в числителе выражения для коэффициента полезного действия будет стоять [6] произведение энергии термодинамических флуктуаций $W_{\text{ш}}$ и информационной способности газоанализатора N (число различных градаций):

$$(Pt)_{\text{пол}} = 2W_{\text{ш}}N, \quad (2)$$

где $W_{\text{ш}} = \pi k \Theta$ — энергия термодинамических флуктуаций потока на входе фотоприемника; k — постоянная Больцмана; Θ — абсолютная температура.

Средством транспортировки информации являются потоки энергии. Однако количество переносимой информации зависит не от абсолютной величины энергии, а от соотношения ее с другими потоками энергии — фонами. В случае абсорбционных газоанализаторов поток энергии от источника излучения не создает информацию, а служит для возбуждения анализируемой газовой смеси. Информацию же несет поглощенная анализируемым компонентом энергия, составляющая часть потока Φ_0 источника излучения и равная

$$P = \tau \Phi_0 A, \quad (3)$$

где τ — пропускание оптического тракта газоанализатора; A — поглощение потока излучения анализируемым компонентом.

Подставляя значения P и $(Pt)_{\text{пол}}$ в выражение (1), получим для интересующего нас класса приборов в самом общем виде

$$\eta_{\text{из}} = \frac{2W_{\text{ш}}N}{\tau \Phi_0 A t}. \quad (4)$$

Время установления показаний t одного измерения зависит от инерционности электронной схемы выделения сигнала, что может быть выражено через полосу пропускания Δf_s , а также скорости прокачки анализируемой газовой смеси через кювету и устройство пробоподготовки и в общем виде может быть вычислено [4] по формуле

$$t = \frac{Q + \beta V \Delta f_s}{2Q \Delta f_s}, \quad (5)$$

где V — внутренний объем кюветы и устройства пробоподготовки (л), Q — объемный расход газовой смеси (л/с); β — численный множитель ($1 \leq \beta \leq 20$).

Значение поглощения A в выражении (4) может быть рассчитано при известном законе поглощения по заданной длине кюветы L , концентрации анализируемого компонента c и его коэффициенту поглощения ε .

Наибольшие трудности при определении информационного показателя для конкретной структурной схемы газоанализатора вы-

зывает расчет информационной способности N , которая, согласно [2], в самом общем виде может быть определена с позиций информационной теории измерений по количеству получаемой за одно измерение информации q , умноженной на число одновременно регистрируемых спектральных интервалов n (для многокомпонентных газоанализаторов):

$$N = n \exp q. \quad (6)$$

В свою очередь количество информации q для одного спектрального интервала определяется как разность энтропии $H(\Phi)$ значений измеряемого потока Φ на входе фотоприемника до измерения и энтропии $H(\Phi/\Phi_n)$ неопределенности действительного значения Φ в интервале неопределенности вокруг полученного после измерения показания Φ_n , т. е. энтропия погрешности. При этом необходимо знать законы распределения потока $P(\Phi)$ и помехи $P(\Delta\Phi)$ на входе фотоприемника [6], т. е.

$$H(\Phi) = - \int_{-\infty}^{\infty} p(\Phi) \ln p(\Phi) d\Phi, \quad (7)$$

$$H(\Phi/\Phi_n) = - \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta\Phi) \ln p(\Delta\Phi) d\Phi. \quad (8)$$

В общем случае погрешность измерения $\Delta\Phi$ переменна в рабочем диапазоне изменения потока и в выражении для определения количества информации необходимо использовать средневзвешенные значения $H(\Phi/\Phi_n)$ с учетом закона распределения $p(\Phi)$ потока излучения на входе фотоприемника:

$$H_{cp}(\Phi/\Phi_n) = \int_{-\infty}^{\infty} p(\Phi) H(\Phi/\Phi_n) d\Phi. \quad (9)$$

Окончательно выражение для информационной способности принимает вид

$$N = n \exp [H(\Phi) - H_{cp}(\Phi/\Phi_n)]. \quad (10)$$

Как следует из выражений (7) — (10), информационная способность газоанализатора зависит от его погрешности, диапазона измерения концентрации и закона ее распределения.

Сформулированный информационно-энергетический коэффициент полезного действия включает основные характеристики абсорбционного газоанализатора: мощность источника излучения, характеристики фотоприемника и электронной схемы выделения сигнала, параметры оптического тракта и вероятностные параметры анализируемой концентрации газовой смеси, что открывает возможности комплексного анализа абсорбционных газоанализаторов.

В качестве примера определим информационно-энергетический КПД однокомпонентного одноканального газоанализатора, блок-схема которого приведена на рис. 1. Предположим, что выходная

характеристика газоанализатора имеет экспоненциальную зависимость, а закон распределения концентрации анализируемого газа $p(c)$ — равномерный в диапазоне от c_1 до c_2 (рис. 2).

Закон распределения потока на входе фотоприемника может быть найден [1] из следующего выражения:

$$p(\Phi) = \frac{p(c)}{\left| \frac{d}{d\Phi} \Phi(c) \right|}. \quad (11)$$

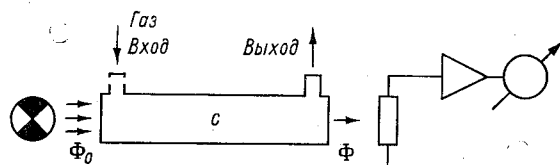


Рис. 1. Блок-схема одноканального газоанализатора.

$$\text{При } \Phi = \tau \Phi_0 e^{-\varepsilon c L} \text{ и } p(c) = \frac{1}{c_2 - c_1} \quad (c_1 \leq c \leq c_2)$$

$$p(\Phi) = \frac{1}{(c_2 - c_1) \varepsilon \tau \Phi_0 e^{-\varepsilon c L}} = \frac{1}{\varepsilon (c_2 - c_1) L} \cdot \frac{1}{\Phi}. \quad (12)$$

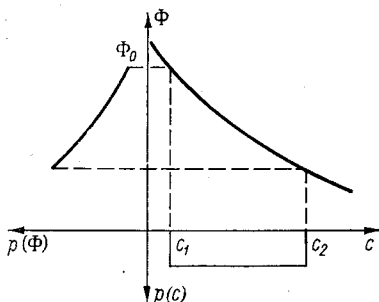


Рис. 2. Характеристика газоанализатора.

Энтропия потока излучения на входе фотоприемника, согласно выражению (7), равна

$$H(\Phi) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\varepsilon (c_2 - c_1) L} \cdot \frac{1}{\Phi} \left[\ln \frac{1}{\varepsilon (c_2 - c_1) L} - \frac{1}{\Phi} \right] d\Phi =$$

$$= \ln \left[\tau \Phi_0 e^{-\varepsilon \frac{c_1 + c_2}{2}} \varepsilon (c_2 - c_1) L \right]. \quad (13)$$

Для нахождения энтропии погрешности измерения рассмотрим два случая: 1) погрешность определяется в основном аддитивными

составляющими (шумы приемника) $\Phi_{ш}$ и 2) погрешность определяется мультипликативными составляющими, например нестабильностью фотоприемника или любого другого звена в цепи преобразования с относительной погрешностью γ_s .

В первом случае энтропия погрешности при ее равномерном распределении равна

$$\begin{aligned} H_a(\Phi/\Phi_n) &= - \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta\Phi) \ln p(\Delta\Phi) d\Phi = \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\Phi_{ш}} \ln \frac{1}{2\Phi_{ш}} d\Phi = \ln 2\Phi_{ш}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$H_{a\text{ ср}}(\Phi/\Phi_n) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\varepsilon(c_2 - c_1)L} \frac{1}{\Phi} \ln 2\Phi_{ш} d\Phi = \ln 2\Phi_{ш}. \quad (15)$$

Во втором случае

$$\begin{aligned} H_m(\Phi/\Phi_n) &= - \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta\Phi) \ln p(\Delta\Phi) d\Phi = \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\gamma_s\Phi} \ln \frac{1}{2\gamma_s\Phi} d\Phi = \ln 2\gamma_s\Phi, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} H_{m\text{ ср}}(\Phi/\Phi_n) &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\varepsilon(c_2 - c_1)L} \frac{1}{\Phi} \ln 2\gamma_s\Phi d\Phi = \\ &= \ln 2\gamma_s\tau\Phi_0 e^{-\varepsilon L \frac{c_1 + c_2}{2}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Информационная способность для одноканального газоанализатора в случае преобладания аддитивной погрешности равна

$$\begin{aligned} N_a &= \exp \left\{ \ln \frac{\tau\Phi_0 e^{-\varepsilon \frac{c_1 + c_2}{2}} \varepsilon(c_2 - c_1)L}{2\Phi_{ш}} \right\} = \\ &= \frac{\tau\Phi_0}{2\Phi_{ш}} e^{-\varepsilon \frac{c_1 + c_2}{2} L} \varepsilon(c_2 - c_1)L. \end{aligned} \quad (18)$$

В случае преобладания мультипликативных составляющих погрешности

$$N_m = \exp \left\{ \ln \frac{\tau\Phi_0 e^{-\varepsilon \frac{c_1 + c_2}{2}} \varepsilon(c_2 - c_1)L}{2\gamma_s\tau\Phi_0 e^{-\varepsilon \frac{c_1 + c_2}{2} L}} \right\} = \frac{\varepsilon(c_2 - c_1)L}{2\gamma_s}. \quad (19)$$

Окончательно выражения для информационно-энергетического коэффициента полезного действия в первом и втором случаях

с учетом осреднения в формуле (4) поглощения A в диапазоне изменения примут соответственно вид:

$$\eta_a = \frac{W_{\text{ш}}}{\Phi_{\text{ш}}} \frac{e^{-\varepsilon \frac{c_1 + c_2}{2} L}}{\varepsilon (c_2 - c_1) L} \left[1 - \frac{e^{-\varepsilon c_1 L}}{\varepsilon (c_2 - c_1) L} (1 - e^{-\varepsilon (c_2 - c_1) L}) \right] t, \quad (20)$$

$$\eta_m = \frac{W_{\text{ш}}}{\gamma_s \tau \Phi_0} \frac{\varepsilon (c_2 - c_1) L}{\left[1 - \frac{e^{-\varepsilon c_1 L}}{\varepsilon (c_2 - c_1) L} (1 - e^{-\varepsilon (c_2 - c_1) L}) \right] t}. \quad (21)$$

Как следует из выражений (20) и (21), информационно-энергетический КПД тем выше, чем меньше погрешность измерения ($\Phi_{\text{ш}}$ или γ_s) и время установления показаний t . Параметры кюветы (L) на выходной показатель влияют по-разному: при учете мультипликативной составляющей погрешности он максимален при максимальной длине кюветы, а при учете только аддитивной составляющей погрешности он максимален при малых значениях длины кюветы. Реально в анализаторе необходимо учитывать обе составляющие погрешности. В этом случае абсолютная погрешность равна

$$\Delta = \Phi_{\text{ш}} + \gamma_s \Phi = \gamma_s \Phi \left(1 + \frac{\Phi_{\text{ш}}}{\gamma_s \Phi} \right), \quad (22)$$

а средневзвешенное значение энтропии погрешности

$$H_{\text{ср}}(\Phi/\Phi_n) = \int_{\Phi_{\text{min}}}^{\Phi_{\text{max}}} \frac{1}{\varepsilon (c_2 - c_1) L} \frac{1}{\Phi} \left[\ln 2\gamma_s + \right. \\ \left. + \ln \Phi + \ln \left(1 + \frac{\Phi_{\text{ш}}}{\gamma_s \Phi} \right) \right] d\Phi = \ln 2\gamma_s + \ln \tau \Phi_0 e^{-\varepsilon \frac{c_1 + c_2}{2} L} + \Delta q_0. \quad (23)$$

Тогда количество информации q , получаемое в среднем за одно измерение, и число различных градаций N будут соответственно равны:

$$q = \ln \frac{\varepsilon (c_2 - c_1) L}{2\gamma_s} - \Delta q_0, \quad (24)$$

$$N = \frac{\varepsilon (c_2 - c_1) L}{2\gamma_s x_0}, \quad (25)$$

где

$$x_0 = e^{\Delta q_0},$$

$$\Delta q_0 = \int_{\Phi_{\text{min}}}^{\Phi_{\text{max}}} \frac{1}{\varepsilon (c_2 - c_1) L} \frac{1}{\Phi} \ln \left(1 + \frac{\Phi_{\text{ш}}}{\gamma_s \Phi} \right) d\Phi.$$

В общем случае число различных градаций не выражается аналитически через составляющие погрешностей, поэтому проана-

дизуруем частный случай, когда аддитивные составляющие погрешностей много меньше мультипликативных, т. е. $\frac{\Phi_{\text{ш}}}{\tau\Phi_0} \ll \gamma_s$.

При этом, не приводя промежуточных результатов, по аналогии с [2] получим

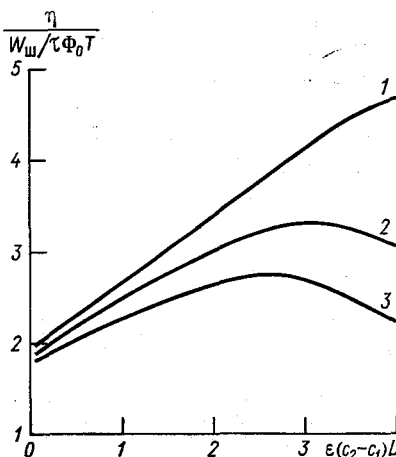
$$\Delta q_0 = \frac{1}{\varepsilon (c_2 - c_1) L} \int_{\frac{\Phi_{\text{ш}}}{\gamma_s \tau \Phi_0}}^{\frac{\Phi_{\text{ш}}}{\gamma_s \tau \Phi_0} e^{\varepsilon (c_2 - c_1) L}} \frac{\ln(1+y)}{y} dy \approx$$

$$\approx \frac{\Phi_{\text{ш}}}{\gamma_s \tau \Phi_0} \frac{e^{\varepsilon (c_2 - c_1) L} - 1}{\varepsilon (c_2 - c_1) L}, \quad (26)$$

$$x_0 = 1 + \frac{\Phi_{\text{ш}}}{\gamma_s \tau \Phi_0} \frac{e^{\varepsilon (c_2 - c_1) L} - 1}{\varepsilon (c_2 - c_1) L}, \quad (27)$$

Рис. 3. Зависимость информационно-энергетического КПД одноканального газоанализатора от диапазона измерения при $c_1=0$.

- 1) $\frac{\Phi_{\text{ш}}}{\tau\Phi_0\gamma_s} = 0,01$; 2) $\frac{\Phi_{\text{ш}}}{\tau\Phi_0\gamma_s} = 0,05$;
3) $\frac{\Phi_{\text{ш}}}{\tau\Phi_0\gamma_s} = 0,1$.



а число различных градаций

$$N = \frac{\varepsilon (c_2 - c_1) L}{\gamma_s + \frac{\Phi_{\text{ш}}}{\tau\Phi_0} \frac{e^{\varepsilon (c_2 - c_1) L} - 1}{\varepsilon (c_2 - c_1) L}}. \quad (28)$$

Информационно-энергетический коэффициент полезного действия газоанализатора с учетом аддитивной и мультипликативной составляющей погрешностей при оговоренных выше ограничениях равен

$$\eta_{\text{из}} = \frac{W_{\text{ш}} \varepsilon (c_2 - c_1) L}{\tau\Phi_0 t \left[1 - \frac{e^{-\varepsilon c_1 L}}{\varepsilon (c_2 - c_1) L} (1 - e^{-\varepsilon (c_2 - c_1) L}) \right]} \times$$

$$\times \frac{1}{1 + \frac{\Phi_{\text{ш}}}{\tau\Phi_0 \gamma_s} \frac{e^{\varepsilon (c_2 - c_1) L} - 1}{\varepsilon (c_2 - c_1) L}}. \quad (29)$$

Анализ выражения (29) показывает, что для определенного соотношения погрешностей можно найти оптимальные значения параметров газоанализатора (рис. 3). Проведенный выше пример анализа одноканального газоанализатора показывает, что выбором

диапазона или параметров анализатора можно оптимизировать информационно-энергетический КПД с целью минимизации энергетических затрат на измерение.

Выводы

Рассмотрена возможность использования информационного подхода при анализе и сравнении приборов газового анализа на мере спектральных абсорбционных газоанализаторов.

Выбор типа информационного критерия определяется поставленной задачей. Для задачи определения максимума информации наиболее целесообразен анализ по количеству получаемой данным прибором информации за время одного измерения. Для задачи проектирования приборов с ограниченными энергетическими параметрами более оправдано применение информационно-энергетического коэффициента полезного действия, позволяющего производить сравнительный анализ газоанализаторов как внутри своей группы так и с приборами, построенными на различных физических принципах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браславский Д. А., Петров В. В. Точность измерительных устройств.— М.: Машиностроение, 1976. 312 с.
2. Новицкий П. В. Основы информационной теории измерительных устройств.— Л.: Энергия, 1968. 248 с.
3. Радько В. П., Сморгков В. И., Черкасов В. С., Комаристая В. С. Информационные характеристики газоаналитических систем.— В кн. Современные проблемы развития аналитического приборостроения. Киев, 1976 с. 104—114.
4. Салль А. О. Информационные газоаналитические измерения.— М. Мир, 1971. 100 с.
5. Тарасов К. И. Спектральные приборы.— М.: Машиностроение, 1977 368 с.
6. Электрические измерения незлектрических величин/Под ред П. В. Новицкого.— Л.: Энергия, 1975. 576 с.

В. И. Красов, В. И. Лобан, В. А. Цветков

ЛОГОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ЛИНЕАРИЗАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕКТРАЛЬНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Развитие газоаналитического приборостроения выдвигает повышенные требования к их основным метрологическим параметрам, таким, как точность и диапазон измерений. Однако многие газоаналитические приборы при работе в широком диапазоне имеют существенные нелинейности, которые усложняют дальнейшую обработку поступающей с газоанализаторов информации и в ряде случаев являются нежелательными [6].

К приборам с существенно нелинейной характеристикой следует в первую очередь отнести спектральные газоанализаторы, нашедшие применение во многих областях науки и техники, в том числе и для контроля загрязнения атмосферы.

Так как поглощение энергии анализируемым газом в спектральных газоанализаторах подчиняется в первом приближении закону Бугера—Бера, то выходной сигнал также меняется по закону, близкому к экспоненциальному. Поэтому для линеаризации выходных характеристик в настоящее время широко используют кусочно-линейные методы аппроксимации и логарифмические устройства [7].

Существенное повышение линейности выходных характеристик газоанализаторов можно получить также, используя логометрический метод линеаризации, основанный на известном методе исключения коэффициентов [1, 3].

Рассматриваемый метод позволяет увеличить линейность выходной статической характеристики без существенного усложнения схемы обработки.

Так как в современных газоанализаторах используют в основном двухканальные схемы и для повышения стабильности измеряют отношение сигналов этих каналов непосредственно или при помощи схем компенсации [2, 5], то в самом общем виде выходной сигнал можно представить в виде дробно-рациональной функции

$$Z_{\text{вых}} = \frac{a_0}{b_0} \frac{1 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots}{1 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 + \dots}, \quad (1)$$

где $x = \epsilon cl$ — оптическая плотность анализируемого компонента, ϵ — коэффициент поглощения, c — концентрация анализируемого компонента, l — оптическая длина пути поглощения, a_i, b_i — коэффициенты аппроксимации.

При малых значениях оптической плотности можно приближенно написать

$$z_{\text{вых}} \approx \frac{a_0}{b_0} (1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots) \times \\ \times (1 - b_1 x - b_2 x^2 - b_3 x^3 + b_1^2 x^2 + 2b_1 b_2 x^3 - b_1^3 x^3 + \dots). \quad (2)$$

Опуская промежуточные вычисления легко показать, что

$$z_{\text{вых}} \approx \frac{a_0}{b_0} [1 + x(a_1 - b_1) + x^2(a_2 - a_1 b_1 - b_2 + b_1^2) + \\ + x^3(a_3 - b_3 + 2b_1 b_2 - b_1^3 + a_1 b_1^2 - a_1 b_2 - a_2 b_1) + \dots]. \quad (3)$$

Как следует из выражения (3), изменением коэффициентов аппроксимации $a_i b_i$ возможно осуществление линеаризации выходной статической характеристики путем исключения квадратичного, кубического и т. д. членов разложения выражения (3) в ряд. Ограничением линеаризации путем исключения последующих членов разложения в ряд служит критерий сравнения остаточного члена ряда в выражении (3) с величиной среднего квадратического отклонения выходного сигнала [4].

Оценим величину среднего квадратического отклонения на выходе газоанализатора при линеаризации путем исключения только квадратичного члена разложения в ряд при условии детерминированности коэффициентов a_i и b_i .

Выражения для математического ожидания выходного сигнала $\bar{z}$, относительной погрешности линейности δ , относительного среднего квадратического отклонения $\sigma_{z \text{ отн}}$ в этом случае примут вид:

$$\bar{z} \approx \frac{a_0}{b_0} [1 + \bar{x}(a_1 - b_1) + (\bar{x}^3 + 3\bar{x}\sigma_x^2) \times \\ \times (a_3 - b_3 + 2b_1 b_2 - b_1^3 + a_1 b_1^2 - a_1 b_2 - a_2 b_1)], \quad (4)$$

$$\delta \approx (\bar{x}^2 + 3\sigma_x^2) \frac{a_3 - b_3 + 2b_1 b_2 - b_1^3 + a_1 b_1^2 - a_1 b_2 - a_2 b_1}{a_1 - b_1}, \quad (5)$$

$$\sigma_{z \text{ отн}} \approx \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \left(1 + 3\bar{x}^2 \frac{a_3 - b_3 + 2b_1 b_2 - b_1^3 + a_1 b_1^2 - a_1 b_2 - a_2 b_1}{a_1 - b_1} \right). \quad (6)$$

Представляет интерес найти конкретное выражение выходного сигнала для наиболее часто встречающегося случая, когда поглощение связано с концентрацией анализируемого компонента экспоненциальной зависимостью. Для простоты вычислений положим, что коэффициенты разложения связаны между собой следующими зависимостями:

$$a_2 = \alpha_2 a_1; \quad a_3 = \alpha_3 a_1; \quad b_2 = \beta_2 b_1; \quad b_3 = \beta_3 b_1; \quad (7)$$

где α_i и β_i — постоянные коэффициенты, определяемые зависимостью поглощения от концентрации.

В этом случае выражение для относительного среднего квадратического отклонения в соответствии с выражениями (6) и (7) примет вид

$$\sigma_{z \text{ отн}} = \frac{\sigma_x}{x} \left(1 + 3\bar{x}^2 \frac{a_3 a_1 - \beta_3 b_1 - a_1 b_1 (a_2 + \beta_2) + a_1 b_1^2 - b_1^3 + 2\beta_2 b_1^2}{a_1 - b_1} \right). \quad (8)$$

Минимум $\sigma_{z \text{ отн}}$ найдем, взяв производную по b_1 и приравняв ее нулю. После упрощений можно определить оптимальные значения коэффициента разложения b_1 из следующего выражения:

$$b_1^3 - (2a_1 + \beta_2) b_1^2 + (2\beta_2 + a_1) a_1 b_1 + \frac{a_1}{2} (\alpha_3 - \beta_3 - \alpha_2 a_1 - \beta_2 a_1) = 0. \quad (9)$$

В частном случае при $a_1 = 0$ (отсутствие в числителе выражения (1) рабочего сигнала) коэффициенты разложения b_i равны: $b_1 = \beta_2$, $b_2 = \beta_2^2$, $b_3 = \beta_2 \beta_3$, что при экспоненциальной зависимости поглощения соответствует отношению сигнала эталонного канала на сумму рабочего и эталонного каналов, т. е.

$$z_{\text{вых}} = \frac{u_0}{u_0 + u_0 e^{-\varepsilon c l}} - \frac{1}{2}. \quad (10)$$

В этом случае $\frac{a_0}{b_0} = \frac{1}{2}$, $a_i = 0$, $b_1 = -\frac{1}{2}$, $b_2 = \frac{1}{4}$, $b_3 = -\frac{1}{12}$.

Выражения для выходного сигнала, погрешности линейности и относительного среднего квадратического отклонения соответственно равны:

$$\bar{z}_{\text{вых}} = \frac{1}{4} (\varepsilon \bar{c} l) - \frac{1}{48} [(\varepsilon \bar{c} l)^3 + 3 (\varepsilon \bar{c} l) \sigma_{\varepsilon c l}^2], \quad (11)$$

$$\delta = -\frac{1}{12} [(\varepsilon \bar{c} l)^2 + 3 \sigma_{\varepsilon c l}^2], \quad (12)$$

$$\sigma_{z \text{ отн}} = \frac{\sigma_c}{c} \left[1 - \frac{1}{4} (\varepsilon \bar{c} l)^2 \right]. \quad (13)$$

Как следует из выражений (11) — (13) линеаризация выходной характеристики путем вычисления отношения эталонного сигнала на сумму эталонного и рабочего сигналов позволяет исключить квадратичный член разложения в ряд, что по сравнению с широко используемыми в газовом анализе дифференциальными методами дает возможность существенно увеличить диапазон измерений при сохранении погрешности линейности. Максимальный диапазон $(\varepsilon c l)_{\text{max}}$ при заданной погрешности δ и отсутствии шумов на входе ($\sigma_{\varepsilon c l} = 0$) определялся из условия, что приведенная погрешность

относительно прямой $z = a(\varepsilon cl)$ не превышает $\pm \delta$. Это при вычислениях приводит к следующей системе уравнений:

$$\delta = \left[\frac{1}{1 + e^{-\varepsilon c_1 l}} - 0,5 - \frac{\varepsilon c_1 l e^{\varepsilon c_1 l}}{(1 + e^{\varepsilon c_1 l})^2} \right] \frac{(1 + e^{\varepsilon c_1 l})^2}{(\varepsilon cl)_{\max} e^{\varepsilon c_1 l}}, \quad (14)$$

$$\frac{e^{\varepsilon c_1 l}}{(1 + e^{\varepsilon c_1 l})^2} = \frac{1}{(1 - \delta)(\varepsilon cl)_{\max}} \left[\frac{1}{1 + e^{-(\varepsilon cl)_{\max}}} - 0,5 \right], \quad (15)$$

где c_1 — концентрация, при которой приведенная погрешность максимальна и равна $+\delta$.

Аналогично были проведены вычисления для дифференциальных газоанализаторов, что привело к необходимости решения transcendентного уравнения:

$$\begin{aligned} (\varepsilon cl)_{\max} \left[\frac{1 - \delta}{1 - e^{-(\varepsilon cl)_{\max}}} - \delta \right] = \\ = 1 + \ln \frac{(1 - \delta)(\varepsilon cl)_{\max}}{1 - e^{-(\varepsilon cl)_{\max}}}. \end{aligned} \quad (16)$$

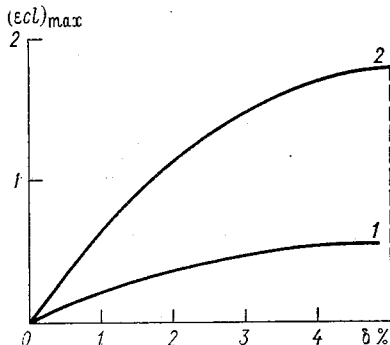


Рис. 1. Зависимость максимального диапазона измерений от величины погрешности линейности.

1 — дифференциальный метод, 2 — логарифмический метод линеаризации.

Результаты вычислений приведены на рис. 1. Как следует из рисунка, существенные преимущества предлагаемого способа линеаризации выявляются при высоких требованиях к линейности выходной характеристики (уменьшении δ). Так, например, при погрешности линейности $\pm 1\%$ максимальный диапазон с линеаризацией почти в 7 раз выше, чем для дифференциального метода, а при погрешности $\pm 5\%$ — в 2,7 раза. Увеличение шумов на

входе в соответствии с выражением (11) приведет к уменьшению линейного диапазона при заданной погрешности линейности. Максимальные входные шумы для рассматриваемого варианта линеаризации ограничены, как было сказано выше, соотношением выходного среднего квадратического отклонения (13) и остаточного члена выражения (11), что для диапазона $\varepsilon cl = 0,5$ составляет $\frac{\sigma_{\varepsilon cl}}{\varepsilon cl} = 3\%$.

При шумах, превышающих данное значение, необходимо использовать дополнительно методы стабилизации и фильтрации, например двухтактное интегрирование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ветряк В. И., Сергеев В. И. Индуктивный частотный преобразователь с повышенной линейностью характеристики. — Известия высших учебных заведений. Приборостроение, 1972, т. XV, № 5, с. 27—31.

2. Горелик Д. О., Сахаров Б. Б. Оптико-акустический эффект в физико-химических измерениях. — М.: Комитет стандартов, 1969. 187 с.

3. Кияновский Л. З., Скрипник Ю. А. Повышение точности измерительных устройств методом исключения переменных коэффициентов.— Приборы и системы управления, 1978, № 2, с. 18—20.

4. Орнатский П. П. Теоретические основы информационно-измерительной техники.— Киев: Вища школа, 1976. 430 с.

5. Методы и система для инфракрасного анализа газов.— Патент США № 3790798 от 5 августа 1974 г.

6. Приборы газоаналитические промышленные автоматические непрерывного действия. ГОСТ 13320-69.— М.: Изд-во стандартов, 1969.

7. Справочник по нелинейным схемам/Под ред. Д. Шейнгольда.— М.: Мир, 1977. 524 с.

М. С. Алейников, В. А. Цветков

МЕТОД РАСЧЕТА ФОКАЛЬНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ИНФРАКРАСНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Создание инфракрасных газоанализаторов контроля атмосферных загрязнений включает решение задачи оптимизации их параметров с целью повышения чувствительности измерений. Одним из основных элементов прибора является оптическая система, выполняющая следующие функции: формирование потока лучистой энергии, создаваемого источником излучения; передачу энергии излучения на фотоприемник с одновременным согласованием апертур пучка и приемника; обеспечение требуемой длины хода пучка через камеру с анализируемой газовой смесью; получение максимального отношения «сигнала от газа к сигналу от полного потока».

В настоящее время в газоанализаторах широко используются линзовые, зеркальные и зеркально-линзовые оптические системы полые цилиндрические металлические или металлизированные световоды [4].

В последнее время в оптико-электронных приборах широко распространение получают волоконно-оптические световоды [8].

Основным фактором, снижающим концентрационную чувствительность ИК газоанализаторов с тепловым источником излучения является оптический шум или динамический фон, величина которого может составлять 1—10% полезного сигнала, получаемого при измерении концентрации газа [2].

Нами экспериментально установлено, что дисперсия оптических шумов при использовании в фильтровом ИК газоанализаторе линзовой оптики в сочетании с цилиндрическими светопроводами (рабочие и сравнительные кюветы) на 2—3 порядка больше дисперсии шумов фоторезисторных приемников и электронных блоков обработки и выделения сигнала. Следовательно, для увеличения концентрационной чувствительности необходимо снизить величину оптических шумов по меньшей мере до величины шумов приемника и электроники.

Основной причиной возникновения оптических шумов является неравномерное распределение интенсивности потока излучения по

оптическому каналу из-за неравномерного распределения температурного поля, излучательной способности (коэффициента черноты) по поверхности теплового источника излучения, изменения температуры источника излучения за счет колебаний напряжения питания и температуры окружающей среды. Изменения температуры источника тела накала за счет колебаний напряжения питания и температуры окружающей среды можно существенно уменьшить применением стабилизированного источника питания и изолированием тела накала от окружающей среды.

Высокой равномерности распределения интенсивности излучения по сечению канала можно достичь с помощью полых фокусирующих конусов (фоконов) или клиньев (фоклинов) [2].

Основы теории и расчета, а также механизм распространения лучистого потока в фоконах меридиональных лучей для случая,

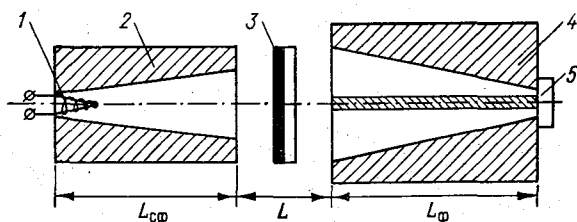


Рис. 1. Схема оптической системы фильтрового ИК газоанализатора.

1 — источник излучения, 2 — обратный фокусирующий конус (афокон), 3 — интерференционный фильтр, 4 — двухполостной фокусирующий конус (фокон), 5 — фотоприемник.

когда точечный источник расположен в центре входного торца фокона, рассмотрены в [2, 6, 7].

В настоящей работе приводятся выражения для расчета фоконной оптической системы для реального источника излучения, расположенного на конечном расстоянии от входного торца фокона. На рис. 1 схематично приведена двухканальная оптическая система фильтрового ИК газоанализатора. Афокон 2 служит для формирования частично коллимированного потока излучения. Двухполостной фокон 4 разделяет поток на два потока (для двухканальной схемы газоанализатора) и фокусирует их на приемной площадке фотоприемника 5.

Расчетные выражения для элементов оптической системы (рис. 1) практически одинаковы. Поэтому ниже приводятся выражения для расчета параметров полого фокона и указываются особенности расчета параметров афокона и двухполостного фокона.

На рис. 2 представлены сечение фокона, его развертка, ход лучей от источника излучения. Из рис. 2 видно, что от точки 0 излучателя в фокон войдут лучи под углами меньшими или равными

$$\varphi_0 = \arctg \frac{R_1}{L_1}. \quad (1)$$

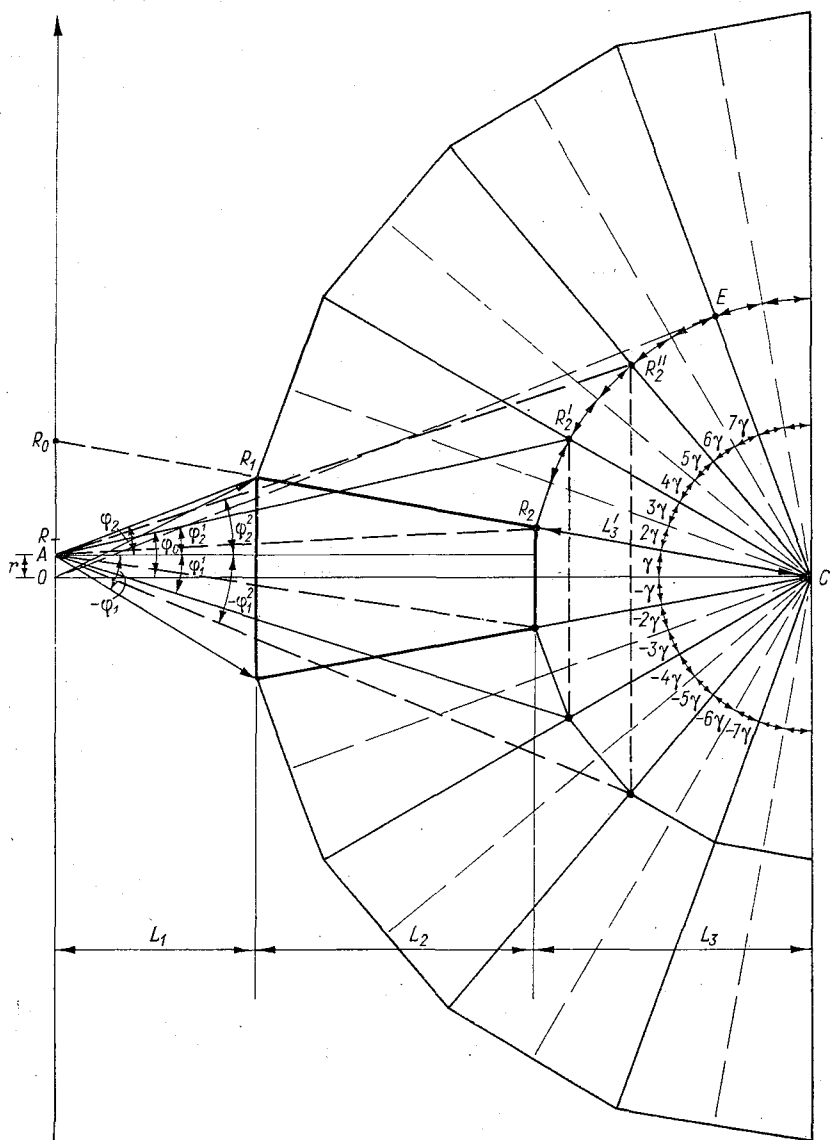


Рис. 2. Развертка фокон.

где R_1 — входной радиус фокона, L_1 — расстояние между источником и входным торцом фокона.

Поток излучения, падающий на внутреннюю поверхность фокона от точки 0, равен

$$\Phi_0 = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \Phi d\varphi = 2 \int_0^{\varphi_0} \Phi d\varphi. \quad (2)$$

Лучистый поток, входящий в фокон от любой точки излучателя (например, от точки A , находящейся на расстоянии r от оптической оси), равен

$$\Phi_A = \int_{-\varphi_1}^{\varphi_2} \Phi d\varphi, \quad (3)$$

где

$$\varphi_1 = \arctg \frac{R_1 + r}{L_1}, \quad \varphi_2 = \arctg \frac{R_1 - r}{L_1}.$$

Общий поток излучения, входящий в фокон от всей площади излучателя, определяется интегралом

$$\Phi_{\text{вх}} = \int_{-R}^R \Phi_r dr, \quad (4)$$

где r — текущий радиус источника излучения с круглой поверхностью.

Общий поток излучения, прошедший через фокон, можно выразить суммой потоков, вышедших из фокона: без отражения, с одним, двумя, ..., N отражениями:

$$\Phi_{\text{общ. вых}} = \Phi_{\text{вых}}^0 + \Phi_{\text{вых}}^1 + \Phi_{\text{вых}}^2 + \dots + \Phi_{\text{вых}}^N. \quad (5)$$

Световые потоки в выражении (5) определяются по нижеприведенным формулам.

1. Поток, прошедший через фокон без отражения, равен

$$\Phi_{\text{вых}}^0 = \int_{-R}^R \Phi_r dr = \int_{-R}^R \int_{-\varphi_1^0}^{\varphi_2^0} \Phi d\varphi dr, \quad (6)$$

где

$$\varphi_1^0 = \arctg \frac{R_2 + r}{L_1 + L_2}, \quad \varphi_2^0 = \arctg \frac{R_2 - r}{L_1 + L_2}.$$

2. Поток, прошедший через фокон с одним отражением, определяется по формуле

$$\Phi_{\text{вых}}^1 = \int_{-R}^R \int_{-\varphi_1^1}^{-\varphi_1^0} \Phi d\varphi dr + \int_{-R}^R \int_{\varphi_2^0}^{\varphi_2^1} \Phi d\varphi dr. \quad (7)$$

Величины углов φ_1^1 и φ_2^1 находятся:

$$\varphi_1^1 = \arctg \frac{R_2' + r}{L_{R_2'}}; \quad \varphi_2^1 = \arctg \frac{R_2' - r}{L_{R_2'}}. \quad (8)$$

Здесь

$$R_2' = L_3 \sin 3\gamma = R_2 \frac{\sin 3\gamma}{\sin \gamma},$$

$$L_{R_2'} = L_1 + L_2 + L_3 - L_3 \cos 3\gamma = L_1 + L_2 + L_3 - R_2 \frac{\cos 3\gamma}{\sin \gamma},$$

где

$$\gamma = \arctg \frac{R_1 - R_2}{L_2} \quad (9)$$

— угол конусности фокона, R_2 — выходной диаметр фокона, L_2 — длина фокона.

Величины углов φ_1' и φ_2' можно записать в виде

$$\varphi_1^1 = \arctg \frac{R_2 \frac{\sin 3\gamma}{\sin \gamma} + r}{L_1 + L_2 + L_3 - R_2 \frac{\cos 3\gamma}{\sin \gamma}}, \quad (10)$$

$$\varphi_2^1 = \arctg \frac{R_2 \frac{\sin 3\gamma}{\sin \gamma} - r}{L_1 + L_2 + L_3 - R_2 \frac{\cos 3\gamma}{\sin \gamma}}. \quad (11)$$

3. Величина лучистого потока, прошедшего через фокон с двумя отражениями, равна

$$\Phi_{\text{вых}}^2 = \int_{-R}^R \int_{-\varphi_1^1}^{-\varphi_1^2} \Phi d\varphi dr + \int_{-R}^R \int_{\varphi_2^1}^{\varphi_2^2} \Phi d\varphi dr, \quad (12)$$

где

$$\varphi_1^2 = \arctg \frac{R_2 \frac{\sin 5\gamma}{\sin \gamma} + r}{L_1 + L_2 + L_3 - R_2 \frac{\cos 5\gamma}{\sin \gamma}},$$

$$\varphi_2^2 = \arctg \frac{R_2 \frac{\sin 5\gamma}{\sin \gamma} - r}{L_1 + L_2 + L_3 - R_2 \frac{\cos 5\gamma}{\sin \gamma}}.$$

4. Поток излучения, прошедший через фокон с N отражениями, определится из выражения

$$\Phi_{\text{вых}}^N = \int_{-R}^R \int_{-\varphi_1^{N-1}}^{-\varphi_1^N} \Phi d\varphi dr + \int_{-R}^R \int_{\varphi_2^{N-1}}^{\varphi_2^N} \Phi d\varphi dr, \quad (13)$$

где

$$\varphi_1^N = \arctg \frac{R_2 \frac{\sin(2N+1)\gamma}{\sin \gamma} + r}{L_2 + L_2 + L_3 - R_2 \frac{\cos(2N+1)\gamma}{\sin \gamma}},$$

$$\varphi_2^N = \arctg \frac{R_2 \frac{\sin(2N+1)\gamma}{\sin \gamma} - r}{L_1 + L_2 + L_3 - R_2 \frac{\cos(2N+1)\gamma}{\sin \gamma}}.$$

Выражения (6), (7), (12), (13) не учитывают потерь лучистой энергии за счет поглощения ее внутренней поверхностью фокона. Учет этих потерь производится умножением выражений (7), (12) и (13) на ε^1 , ε^2 и ε^N соответственно (где ε — коэффициент отражения внутренней поверхности фокона).

Выражениями (5) — (7), (12) и (13) можно пользоваться для расчета потока излучения на выходе фокона в предположении, что поток излучения от излучающей поверхности источника равноэнергетичен и через фокон проходят меридиональные лучи. Как видно из рис. 2 и выражений (6), (7), (12), (13), от каждой точки поверхности излучателя через фокон проходят потоки: без отражения, с одним, двумя, ..., N отражениями и на выходном торце фокона от одной точки получается множество ее изображений с различной контрастностью. Это позволяет заменить реальный источник точечным с теми же значениями потока излучения и его флуктуациями, а точечный источник расположить на оптической оси фокона.

Из рис. 2 видно, что предельным лучом, который пройдет через фокон с максимальным числом отражений является луч, касающийся окружности с центром в вершине конуса C и радиусом L'_3 , равным высоте отсеченного конуса. Этот луч составляет с осью фокона угол

$$\sin \varphi_{кр} = \frac{L_3}{L_1 + L_2 + L_3} = \frac{R_2}{R_0}, \quad (14)$$

где $R_0 = R_1 + L_1 \operatorname{tg} \gamma$ — радиус мнимого входного торца фокона, в центре которого расположен точечный источник; $\varphi_{кр}$ — критический угол входа лучей в фокон (лучи, имеющие угол входа больше $\varphi_{кр}$, не выйдут из фокона).

Для фокона применимо [2] «условие синусов»:

$$R_0 \sin \varphi_1 = R_2 \sin \varphi_2, \quad (15)$$

где φ_1 и φ_2 — углы входа в фокон и выхода из фокона лучей соответственно.

Из треугольника OEC (рис. 2) следует

$$\varphi_1 + (\pi - \varphi_2) + 2N\gamma = \pi. \quad (16)$$

Тогда число отражений N , которое испытывает луч в фоконе, определится из (16):

$$N = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2\gamma}. \quad (17)$$

Из (15) имеем

$$\varphi_2 = \arcsin \left(\frac{R_0}{R_2} \sin \varphi_1 \right). \quad (18)$$

Подставляя (18) в (17), получим зависимость количества отражений от геометрических параметров фокона:

$$N = \frac{\arcsin \left(\frac{R_0}{R_2} \sin \varphi \right) - \varphi_1}{2 \operatorname{arctg} \frac{R_1 - R_2}{L_2}}. \quad (19)$$

Разложив числитель выражения (19) в степенной ряд и проинтегрировав его в интервале углов $0 - \varphi_{\text{кр}}$, получим зависимость среднего геометрического или эффективного числа отражений лучей в фоконе от геометрических размеров фокона:

$$\begin{aligned} N_{\text{эф}} = & \frac{1}{2\varphi_{\text{кр}} \operatorname{arctg} \frac{R_1 - R_2}{L}} \left[\left(A + \frac{1}{6} A^3 + \frac{3}{4} A^5 \right) \times \right. \\ & \times (1 - \cos \varphi_{\text{кр}}) - \left(\frac{1}{18} A^3 + \frac{1}{20} A^5 \right) (1 - \cos^3 \varphi_{\text{кр}}) + \\ & \left. + \frac{3}{200} A^3 (1 - \cos^5 \varphi_{\text{кр}}) \frac{\varphi_{\text{кр}}^2}{2} \right], \quad (20) \end{aligned}$$

где $A = R_0/R_2$.

Длина пути, пройденного меридиональным лучем в фоконе, из [2] равна

$$L = \frac{L_3 \sin (\varphi_2 - \varphi_1)}{\sin \varphi_1}. \quad (21)$$

Средняя геометрическая (эффективная) длина пути лучей, прошедших через фокон, определяется интегрированием (21) в интервале углов $0 - \varphi_{\text{кр}}$ после разложения (21) в биномиальный ряд Маклорена:

$$\begin{aligned} L_{\text{эф}} = & \frac{1}{\varphi_{\text{кр}}} \left\{ L_3 A \sin \varphi_{\text{кр}} - L_3 \left[\varphi_{\text{кр}} - \frac{1}{2} A^2 \left(\frac{\varphi_{\text{кр}}}{2} - \frac{\sin 2\varphi_{\text{кр}}}{4} \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{8} A^4 \left(\frac{3}{4} \varphi_{\text{кр}} - \frac{\sin 2\varphi_{\text{кр}}}{4} + \frac{\sin 4\varphi_{\text{кр}}}{8} \right) \right] \right\}. \quad (22) \end{aligned}$$

Введение средних геометрических числа отражений и длины пути луча не противоречит физическому смыслу и существенно упрощает расчет фокона. Апалогичные величины — средняя геометрическая длина пути луча и угловые коэффициенты для различных геометрических фигур — используются при расчете поглощения излучения газом в [5].

С ростом числа отражений лучей в фоконе происходит потеря энергии излучения за счет ее поглощения внутренней поверхностью фокона, что ведет, с одной стороны, к уменьшению баластного излучения, а с другой, — к уменьшению отношения «сигнала от газа к сигналу от полного потока». Для получения максимума этого отношения следует найти оптимальное число отражений луча в фоконе [3].

При линейном законе поглощения излучения газом доля поглощенного потока запишется в виде

$$\Delta\Phi = \Phi_0 \varepsilon^N \alpha c \frac{L_3}{\sin \varphi_1} \sin(N\gamma), \quad (23)$$

где c — концентрация газа в объемных процентах, α — интегральная интенсивность поглощения, ε — коэффициент отражения внутренней поверхности фокона.

Приравнявая нулю (23) после дифференцирования по N , получим

$$N_{\text{опт. мин}} = \frac{\text{arctg}\left(-\frac{\gamma}{\ln \varepsilon}\right)}{\gamma}. \quad (24)$$

При квадратичном законе поглощения

$$\Delta\Phi = \Phi_0 \varepsilon^N \frac{4,1}{\sqrt{p} \sqrt{m}} \sqrt{\alpha \delta c \frac{L_3}{\sin \varphi_1} - \sin(N\gamma)}. \quad (25)$$

Здесь p — постоянная, в большинстве случаев равная единице [1],

$$m = \frac{Bhc_{\text{св}}}{kT},$$

где B — вращательная постоянная молекулы, $c_{\text{св}}$ — скорость света в вакууме, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура газа, δ — полуширина вращательной линии полосы поглощения.

Приравнявая (25) нулю после дифференцирования по N , получим

$$N_{\text{опт. кв}} = \frac{\text{arctg}\left(-\frac{\gamma}{2 \ln \varepsilon}\right)}{\gamma}. \quad (26)$$

Таким образом, оптимальное число отражений при разных законах поглощения различно. Наибольшее число отражений, которое целесообразно обеспечить в фоконе, будет при линейном законе поглощения.

Расчет $N_{\text{эф}}$ и $L_{\text{эф}}$ для двухполостного фокона производится по (20) и (22) с тем различием, что в (20) в знаменателе отсутствует множитель 2, так как число отражений в полуфоконе удваивается, а эффективная длина пути лучей остается прежней.

При обратном ходе лучей в фоконе — от торца с малым диаметром к торцу с большим диаметром — в силу обратимости хода лучей при каждом последующем отражении угол падения луча на внутреннюю поверхность фокона будет уменьшаться на 2γ .

Из рис. 3 для входного угла φ_1 имеем

$$\varphi_1 = 90 - (\alpha + \gamma) \quad (27)$$

или

$$\sin \varphi_1 = \cos (\alpha + \gamma), \quad (28)$$

где α — угол падения луча на поверхность афокона.

Для афоконов также справедливо «условие синусов», но

$$\sin \varphi_1 > \sin \varphi_2 \quad (\varphi_1 > \varphi_2).$$

Следовательно, соответствующим подбором геометрических размеров афокона можно угол φ_2 сделать сколь угодно малым.

Расчет эффективной длины пути лучей и числа отражений для афокона производится по формулам (20) и (22), но в (20) $A = \frac{R_2}{R_1}$, где R_1 и R_2 — радиусы входного и выходного торца афокона соответственно.

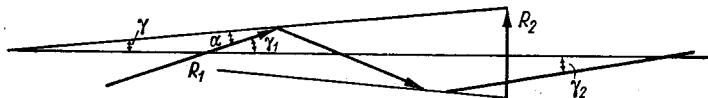


Рис. 3. Ход лучей в афоционе.

В заключение отметим, что при расчете геометрических размеров элементов фоконной оптической системы газоанализатора следует обеспечить равенство $N_{\text{эф}} = N_{\text{опт}}$ для соответствующих законов поглощения в фоконе, используемом в качестве многоходовой кюветы, а значение $N_{\text{эф}}$ в других элементах должно рассчитываться из условия обеспечения высокой равномерности потока на выходе элемента и максимально возможного при этом произведении $\Phi_{\text{э}} N_{\text{эф}}$.

Заметим также, что учет «косых» (сагиттальных) лучей приводит к заниженному значению коэффициента передачи фокальной оптики на 10—20% [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бреслер П. И. Теория и расчет абсорбционных анализаторов газа и жидкостей.— ОМП, № 2, 1972, с. 30—34.
2. Вейнберг В. Б., Саттаров Д. К. Оптика световодов.— Л.: Машиностроение, 1977. 319 с.
3. Герловин Я. И., Слободская П. В. Повышение чувствительности оптико-акустического метода газового анализа путем применения кювет с многократным прохождением радиации.— Оптика и спектроскопия, 1959, т. VII, вып. 1, с. 105—112.
4. Горелик Д. О., Сахаров Б. Б. Оптико-акустический эффект в физико-химических измерениях.— М.: Изд-во стандартов, 1969. 187 с.
5. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением.— М.: Мир, 1975, 934 с.
6. Капани Н. Волоконная оптика.— М.: Мир, 1969. 464 с.
7. Лисица М. П., Бережинский А. И., Валах В. Я. Волоконная оптика и техника.— Киев, 1968, 279 с.
8. Якушников Ю. Г. Основы теории и расчета оптико-электронных приборов.— М.: Сов. радио, 1971. 336 с.

В. Б. Миляев, В. И. Красов

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНИМОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Наиболее распространенными средствами контроля загрязнения атмосферы являются газоанализаторы, основанные на различных физико-химических методах, позволяющие вести измерения одного из компонентов, загрязняющего атмосферу. Несмотря на сложный состав загрязнений атмосферы сеть наблюдений не располагает средствами многокомпонентного анализа.

В настоящей статье рассматривается возможность масс-спектрометрического метода для многокомпонентного анализа загрязнителей атмосферы и анализируются границы его применения. Сущность масс-спектрометрического метода состоит в преобразовании нейтрального вещества в пучок положительно заряженных ионов, разделении ионов по отношению их массы к заряду и регистрации масс-спектра.

Масс-спектр принято определять как отношение вероятностей образования различных ионов при ионизации молекул. Ионы в масс-спектре молекул, элементарный состав и масса которых совпадают с исходными молекулами, называются молекулярными, остальные — осколочными. При принятом определении масс-спектра в нем не может быть ионов с массой, большей, чем у молекулярных. Масс-спектр может содержать как положительные, так и отрицательные ионы, причем первые могут иметь заряд и больше единицы.

При ионизации молекулы образуется молекулярный ион M^+ , внутренняя энергия которого может быть достаточной для распада с выбросом нейтральной частицы и образованием осколочного иона. Отщепляющаяся частица может быть как радикалом, так и нейтральной молекулой. Серия последовательных распадов называется направлением фрагментации. Объединяя различные направления фрагментации, масс-спектр характеризует внутреннюю энергию и строение молекулы. Таким образом, каждому исследуемому соединению соответствует определенный спектр масс.

Масс-спектрометр предназначен для разделения ионов по массам и измерения масс молекулярных и осколочных ионов в единицах отношения массы к заряду $\left(\frac{m}{l}\right)$. Так как чаще образуются однозарядные положительные ионы ($e = 1$), то отношение $\left(\frac{m}{e}\right)$ эквивалентно m и дает непосредственно массу иона.

В зависимости от решаемых масс-спектрометрией аналитических задач возможны различные способы разделения ионов по массам: в магнитном поле, в радиочастотном поле, в скрещенных электрических и магнитных полях, по времени пролета иона и т. д. [1].

В последнее время значительное внимание исследователей привлек способ разделения ионов с различными массами в поле квадрупольного конденсатора, образованного высокочастотным электрическим полем, который нашел применение для решения ряда прикладных задач. Этот способ реализуется в квадрупольном масс-спектрометре, который имеет ряд существенных преимуществ перед известными в настоящее время динамическими и статистическими масс-спектрометрами.

К этим преимуществам относятся:

- 1) отсутствие магнита,
- 2) простота конструкции и малые размеры,
- 3) высокая разрешающая способность,
- 4) большой диапазон масс,
- 5) высокая чувствительность и быстродействие,
- 6) возможность работы в интервале давлений от сверхвысокого до близкого к форвакуумному,
- 7) возможность анализа ионных пучков со значительным энергетическим разбросом.

Следует отметить, что для анализа органических соединений, квадрупольный масс-спектрометр также имеет преимущество, так как его ионно-оптическая система состоит из малого числа электродов и имеет сравнительно большую апертуру.

Отмеченные преимущества квадрупольного масс-спектрометра позволяют применить его в качестве универсального средства многокомпонентного газового анализа состава атмосферных загрязнений.

Необходимо отметить, что за рубежом, прежде всего в США, уже созданы и серийно выпускаются промышленные масс-спектрометрические анализаторы, предназначенные для анализа загрязнений. Фирма Environmental Instrument Co. разработала квадрупольный масс-спектрометрический газоанализатор модели А-10 для контроля содержания в атмосфере окиси углерода, окиси азота, озона и углеводородов, чувствительность которого позволяет применять его для контроля городских загрязнений [4]. Фирмой Uthe Technology International (США) выпускается квадрупольный масс-спектрометрический газоанализатор Q-30С для измерения концентрации окиси азота, паров соляной кислоты, дву-

окси углерода, сернистого газа, сероводорода и ряда углеводородов в атмосферном воздухе и промышленных выбросах [3]. Фирмой Ulvac (Япония) создан унифицированный квадрупольный масс-спектрометр MSQ-300, обеспечивающий в комплекте специального оборудования, выпускаемого фирмой, возможность контроля микроконцентраций загрязнителей атмосферы, выхлопных газов двигателей и газов в дымоходах [2].

Настоящая аппаратура используется также Агентством США по защите окружающей среды.

Квадрупольные датчики, являющиеся основой масс-спектрометрических газоанализаторов, производятся и другими зарубежными фирмами: Hewlett Packard (США), Ribet, Vesso (Франция) и др. Применение этих датчиков с различными вакуумными системами и системами пробоотбора и пробоподготовки позволяет использовать масс-спектрометрический метод для измерения концентраций различных загрязнителей атмосферы в диапазоне изменения концентраций от фоновых до промышленных.

В настоящее время имеет место бурный рост квадрупольной техники масс-анализа. И за 25 лет своего развития этот способ нашел большое применение.

Квадрупольный масс-анализатор предложен Паулем и др. [6]. Разделение ионов по массам в фильтре масс осуществляется в поле квадрупольного конденсатора, на электроды которого подаются постоянное и высокочастотное напряжения:

$$U_0 = \pm (U_{\text{пос}} + U_{\text{пер}} \cos \omega t), \quad (1)$$

где U_0 — амплитуда напряжения на электродах квадрупольного конденсатора, $U_{\text{пос}}$ — амплитуда постоянного напряжения, $U_{\text{пер}}$ — амплитуда переменного напряжения, $\omega = 2\pi f$ — частота переменного напряжения.

Ионы попадают в поле, образованное четырьмя гиперболическими электродами (в первом приближении цилиндрическими), на которые подается напряжение u_0 , и начинают совершать колебательные движения. При определенном значении отношения постоянной составляющей к амплитуде переменного напряжения создаются условия, при которых ионы с определенным отношением массы к заряду совершают колебания с ограниченной амплитудой и достигают коллектора (или первого диода умножителя) (рис. 1). Все остальные ионы не имеют стабильных амплитуд колебания и попадают на электроды. Меняя амплитуду переменного напряжения (при фиксированном отношении постоянного и переменного напряжений) имеем на выходе фильтра масс распределение ионов по отношению массы к заряду с интенсивностью, соответствующей концентрации молекулярных ионов на входе в фильтр масс или концентрации их фрагментов.

Система напуска должна обеспечивать поступление газовой смеси в ионный источник без изменения процентного содержания ее компонентов. Поэтому задача измерения парциальных давлений компонентов газовой смеси сводится к измерению их в источнике

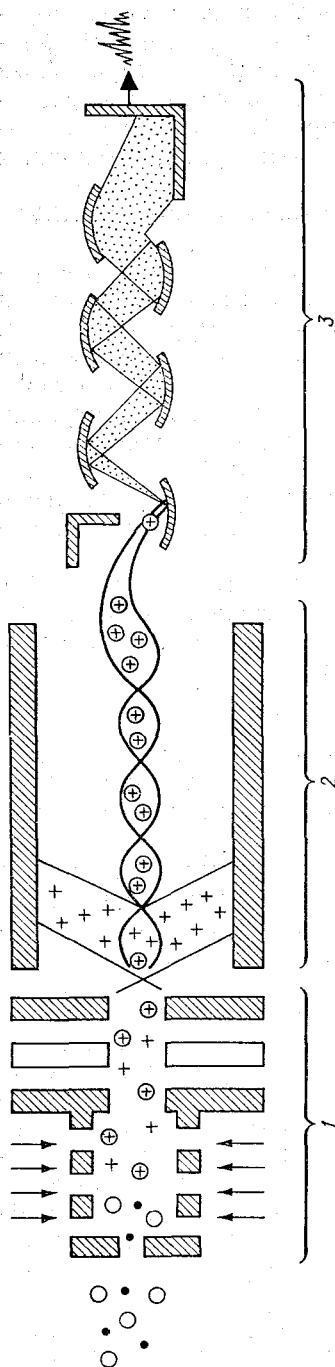


Рис. 1. Функциональная схема квадрупольного масс-спектрометра.

1 — источник ионов, 2 — квадрупольный фильтр масс, 3 — вторичный электронный умножитель.

ионов. Ионный ток компонента газовой смеси, выходящий из области ионизации, равен

$$I_i^+ = G_i j V N_i, \quad (2)$$

где I_i^+ — ионный ток компонента газовой смеси, выходящий из области ионизации; G_i — сечение ионизации; j — плотность электронного тока; V — объем области ионизации; N_i — число нейтральных молекул компонента газовой смеси в единице объема.

Учитывая, что

$$P_i = N_i k T_i, \quad (3)$$

где P_i — парциальное давление компонента газовой смеси, k — постоянная Больцмана, T_i — температура компонента газовой смеси, запишем выражение (2) в виде

$$I_i^+ = \frac{G_i j V P_i}{k T_i}. \quad (4)$$

Ионный источник имеет эффективность K_1 , следовательно, число ионов, вышедших из источника, равно

$$I_i^+ = \frac{K_1 G_i j V P_i}{k T_i}. \quad (5)$$

Число «стабильных ионов», прошедших через анализатор в квадрупольном масс-спектрометре, имеющем коэффициент пропускания K_2 при $\Delta m = 1$, обратно пропорционально разрешению прибора R , следовательно,

$$I_i^+ = \frac{K_2 K_1 G_i j V P_i}{R k T_i}. \quad (6)$$

Ионный ток, прошедший через анализатор, усиливается вторичным электронным умножителем с коэффициентом умножения K_3 , следовательно, на выходе ВЭУ имеем

$$I_i = \frac{K_3 K_2 K_1 G_i j V P_i}{R k T_i}. \quad (7)$$

и после преобразования

$$P_i = \frac{I_i R k T_i}{K_3 K_2 K_1 G_i j V}. \quad (8)$$

Выражение (8) является рабочей формулой измерения парциального давления компонента газовой смеси квадрупольным масс-спектрометром.

Прологарифмируем выражение (8) и, перейдя к приращениям, получим

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P}{P} = & \frac{\Delta I_i}{I} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta T_i}{T_i} + \frac{\Delta K_3}{K_3} + \\ & + \frac{\Delta K_2}{K_2} + \frac{\Delta K_1}{K_1} + \frac{\Delta G_i}{G_i} + \frac{\Delta j}{j} + \frac{\Delta V}{V}. \end{aligned} \quad (9)$$

Из выражения (9) видно, что погрешность измерения обусловлена следующими факторами:

1. Ошибкой, обусловленной нестабильностью тока 10^{-12} — 10^{-13} А. Электронметры имеют шумы порядка 1 мВ. При выходном токе ВЭУ порядка 10^{-13} А и входном сопротивлении электронметра 10^{12} Ом сигнал будет равен 10^{-1} В, что обусловит погрешность измерения ионных токов в 1%.

2. Ошибкой, обусловленной нестабильностью разрешения $\frac{\Delta R}{R}$, возникающей из-за нестабильности отношения постоянного и переменного напряжений из выражения (1), которое равно при максимальном разрешении $\frac{1}{971,3}$. Современные бездрейфовые усилители позволяют обеспечить стабильность этой величины на уровне 10^{-5} , что приводит к стабильности разрешения 1%.

При разрешении $R_{0,1} = 100$ пропускание «стабильных ионов» меняется линейно с изменением разрешения и эта зависимость постоянна. Отсюда следует, что член $\frac{\Delta K_2}{K_2}$ в правой части выражения (99) равен нулю.

3. Третий член в правой части выражения (9) $\frac{\Delta k}{k}$ есть стабильность постоянной Больцмана и, следовательно, равен нулю.

4. Четвертый член в правой части выражения (9) $\frac{\Delta T_i}{T}$ характеризует стабильность температуры в области ионизации. При изменении температуры окружающей среды в диапазоне $\pm 30^\circ\text{C}$ температура области ионизации остается практически постоянной.

5. Член $\frac{\Delta K_3}{K_3}$ — определяет нестабильность коэффициентов усиления ВЭУ во времени. В современных ВЭУ эту величину оценивают в 2%.

6. Седьмой член выражения (9) соответствует нестабильности эффективности источника ионов. Она обусловлена искажением электрических полей в источнике ионов за счет различных факторов. Вследствие больших входных апертур в квадрупольном масс-спектрометре эту погрешность с большим запасом можно оценить в 0,5%.

7. Восьмой член в правой части выражения (9) обусловлен измерением сечения ионизации отдельных компонентов газовой смеси. Эта погрешность является методической и для случая контроля приоритетных загрязнителей может приниматься равной 1%.

8. Девятый член в правой части выражения (9) связан с изменением плотности тока электронной эмиссии, который стабилизируется не хуже 0,1%.

9. Последний член в правой части выражения (9) есть изменение объема области ионизации. Практически такого изменения объема не наблюдается.

Таким образом, суммарная погрешность за счет инструментальных факторов составляет 5,6%. С этой погрешностью суммируются погрешности, зависящие от температуры пробы и наложения пиков масс различных компонентов друг на друга.

Исключение влияния температуры обеспечивается введением температурной коррекции.

Интерференция пиков масс различных компонентов газовой смеси накладывает на применение метода серьезные ограничения.

Вклад мешающих компонентов в концентрацию измеряемого по данным [4] при прямом пробоотборе без пробоподготовки и при ионизации электронным ударом показан в табл. 1. Как видно из таблицы, при попытке использовать одну лишь массу 30 а. е. м. для измерения концентрации окиси азота на фоне 5% об. СО в атмосфере вклад в концентрацию окиси азота от изотопов ^{12}C и ^{18}O от окиси углерода составит 100 ррп, тем самым искажая концентрацию NO.

Таблица 1

Загрязнитель	Мешающий компонент		Масса индикации, а. е. м	Вклад в измеряемую величину	
	обозначение	концентрация, % об.		обозначение	концентрация, ррп
NO	CO	5	30	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	100
NO ₂	CO ₂	10	46	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	400
H ₂ S	O ₂	20	34	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	800
HCl	Ar	1	36	^{36}Ar	34
CO	N ₂	80	28	$^{14}\text{N}_2$	8 · 10 ⁵

Аналогично, если имеется 10% углекислого газа и используется масса 46 для измерения концентрации двуокиси азота, тогда вклад

изотопов 12 и 16 и 18 масс от углекислого газа составит 400 ppm. Обычное содержание 20% кислорода в атмосфере будет помехой при определении концентрации сероводорода. При измерении сероводорода на массе 34 этот вклад составит 800 ppm. Наличие 1% Ar в воздухе также будет помехой при определении концентрации паров соляной кислоты на массе 36, только за счет присутствия 34 ppm аргона 36. Превалирующая интерференция между окисью углерода и азотом при измерении их концентрации на массе 28 потребует разрешения порядка 2500 для разделения этих типов с целью определения концентрации окиси углерода. Данные ограничения составляют один из недостатков квадрупольной масс-спектрометрии с низким разрешением, применяемой для контроля загрязнения воздуха. Существует несколько способов преодоления влияния интерференции: применение других методов ионизации для получения более простых форм фрагментации ионов (химическая ионизация, фотоионизация); определение концентрации компонента в газовой смеси по нескольким пикам (получение окончательного результата после математической обработки); обеспечение предварительной селекции и очистки пробы различными методами (химическим, диффузным и т. д.).

Кроме контроля загрязнения, масс-спектрометрический метод применяется и для исследований загрязнений окружающей среды. Подробно этот аспект применения изложен в работе [3]. В ней особое внимание уделено вопросу идентификации загрязняющих веществ как в атмосферном воздухе, так и в выхлопных газах автомобилей, промышленных выбросах, воде, продуктах питания.

Таким образом, масс-спектрометрический метод позволяет создать многокомпонентный газоанализатор для контроля городских загрязнений и промышленных выбросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии.— М.: Мир, 1964.
2. Проспект фирмы Ulvas. 1975.
3. Апп А. Environmental applications of mass spectrometry.— Biomedical Mass Spectrometry, vol. 2, N 5, p. 229—253.
4. Bunyard G. B. Техническое сообщение фирмы "The Technology International".
5. J. Chromatogr. Sci., 1970, vol. 8, N 5, 37. Сообщение фирмы "Environmental Instruments Co."
6. Paul W., Steinwedel H., Z. Naturforsch., 1953, 8a, 448.

В. И. Ануфриев, Е. В. Ковачева

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ КАНАЛОВ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА

Погрешность измерительных каналов автоматизированной системы контроля загрязнения воздуха (АСКЗВ) является основной характеристикой измерительной части системы [1]. При экспериментальных работах по оценке погрешности измерения АСКЗВ возникает необходимость определения погрешности измерительных каналов в целом, включая первичные датчики, аппаратуру преобразования и передачи информации, каналов связи и устройства сбора и обработки информации в диспетчерском пункте.

Определяя погрешность измерительных каналов системы, приходится оперировать со случайными выборками, что приводит к задаче оценивания параметров генеральной совокупности, решаемой методами теории статистических выводов. Схема эксперимента по оцениванию погрешности измерительного канала АСКЗВ приведена на рис. 1.

Исследуемый измерительный канал состоит из следующих узлов:

- датчиков ($S_{11} — S_{1n}$);
- измерительных преобразователей ($S_{21} — S_{2n}$) с частотным выходом 400—2400 Гц;
- устройства управления контрольно-замерной станции (УУКЗС), где осуществляется преобразование информации в цифровую форму, накопление, осреднение и преобразование к виду, удобному для передачи в линию связи;
- линии связи;
- устройства управления центральной станции (ЦС), где производится прием и преобразование информации для индикации, накопления и ввода в ЭВМ.

Оборудование, использованное в эксперименте:

- 1) имитатор датчика температуры МСР-60, класс точности 0,01;
- 2) имитатор датчика влажности ИПБ-45;
- 3) датчик ветра М-64 с БСКТ-220-1Д;
- 4) частотомер 43-34, класс точности 0,01 %;

5) Контрольно-замерная станция (зав. № 09);

6) Центральная станция (зав. № 01);

7) Измерительный преобразователь метеопараметров (ИПМ) разработка ЛПИ.

Измеряемые параметры приведены в табл. 1.

1. Частотные сигналы на выходе ИПМ (400—2400 Гц): F_x , F_y , F_t , F_φ ;

2. Цифровая информация на индикационном табло ЦС (0—100 %): x , y , t , φ .

Эти параметры связаны соотношениями.

$$\begin{aligned} 20x &= F_x - 400, & 20t &= F_t - 400, \\ 20y &= F_y - 400, & 20\varphi &= F_\varphi - 400. \end{aligned} \quad (1)$$

Поэтому можно найти приведенные к процентам параметры x' , y' , t' , φ' .

По данным измерений и x' , y' , t' , φ' найдены четыре выборки абсолютных погрешностей:

$$\begin{aligned} \Delta x &= x - x', & \Delta t &= t - t', \\ \Delta y &= y - y', & \Delta \varphi &= \varphi - \varphi'. \end{aligned} \quad (2)$$

Приведем основные выражения критериев, используемых для анализа погрешностей. Как известно, сопоставление двух независимых выборок, подчиняющихся нормальному закону распределения, производится с помощью двух критериев значимости [3]:

1) критерий о равенстве генеральных дисперсий;

2) критерий о равенстве средних генеральных совокупностей.

При применении критерия о равенстве генеральных дисперсий сравнивают выборочные оценки дисперсий S_1^2 и S_2^2 , полученных из двух независимых выборок соответственно объемам n_1 и n_2 .

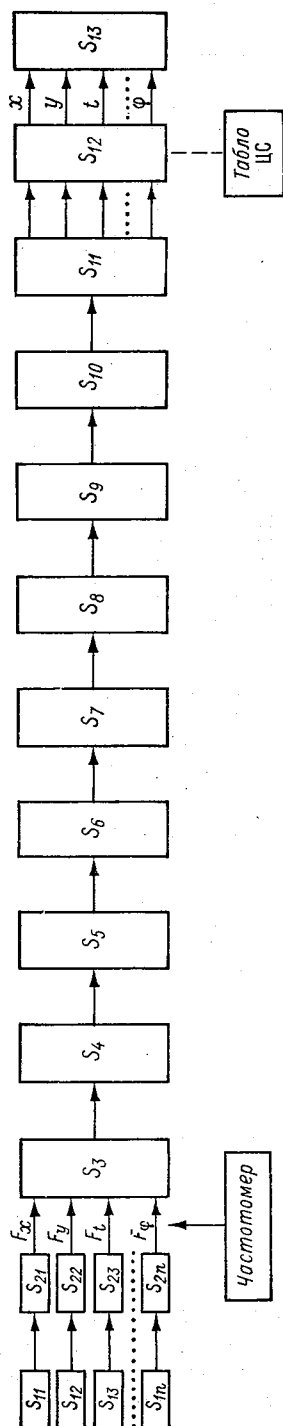


Рис. 1. Структурная схема информационного канала АСКЗВ.

S_{11} — S_{1n} — средства измерения, S_{21} — S_{2n} — преобразователи в частоту, S_3 — коммутатор, S_4 — АЦП, S_5 — осреднитель, S_6 — накопитель, S_7 и S_9 — МДМ, S_8 — линия связи, S_{10} — обработка сигналов, S_{11} — коммутатор, S_{12} — накопитель, S_{13} — ЭВМ.

Таблица 1

F_x	F_y	F_t	F_φ	x	y	t	φ	x'	y'	t'	φ'
1496	1529	429	428	59	60	5	5	55,0	56,5	1,45	1,40
1532	1496	479	480	60	60	5	5	56,7	54,8	3,95	4,00
1349	1298	530	525	43	41	10	10	47,4	44,8	6,50	6,25
1303	1339	579	583	49	50	10	10	45,0	46,8	8,95	9,15
1489	1524	630	634	75	60	15	15	54,4	56,5	11,50	11,70
1523	1486	680	682	60	55	15	15	56,4	54,3	14,00	14,10
1324	1289	730	729	49	50	20	20	46,2	44,4	16,50	16,45
1300	1323	778	777	45	50	20	21	45,0	46,0	18,90	18,85
1487	1526	830	844	57	60	25	25	54,4	56,5	21,50	22,20
1523	1469	879	880	60	55	25	25	56,3	53,5	23,95	24,00
1321	1294	930	932	50	46	30	30	46,0	44,6	26,50	26,60
1287	1329	1028	1027	48	50	35	35	44,3	46,4	31,40	31,35
1496	1513	1130	1136	55	60	40	40	54,9	55,8	36,50	36,80
1504	1489	1228	1223	59	55	45	45	52,0	54,5	41,40	41,15
1324	1307	1330	1337	56	44	50	50	56,2	45,3	46,50	46,85
1328	1350	1430	1437	50	50	55	55	46,4	47,5	51,50	51,85
1481	1582	1530	1535	55	60	60	60	54,0	55,6	56,50	56,80
1503	1482	1635	1632	60	55	65	65	55,0	54,1	61,75	61,60
1327	1310	1737	1740	50	50	70	70	46,4	45,5	66,85	67,00
1323	1331	1837	1836	50	50	75	75	46,2	46,6	71,85	71,80
1493	1504	1887	1881	55	59	78	76	54,6	55,2	74,35	74,05
1510	1492	1933	1932	60	56	80	80	55,2	54,6	76,95	76,60
1321	1309	1991	1994	50	50	83	84	46,1	45,9	79,95	79,70
1323	1338	2040	2042	50	50	85	85	46,3	46,8	82,0	82,10
1496	1507	2092	2092	58	60	86	88	54,5	55,5	84,60	84,60
1503	1487	2140	2139	60	55	90	90	55,3	54,3	87,00	86,95
1334	1314	2194	2192	50	50	94	94	46,6	45,6	89,70	89,60
1319	1328	2243	2237	43	43	95	95	45,6	46,4	92,15	91,85
1498	1511		2291	59	60		98,0	55,0	55,5		94,60
1507	1493	2345	2340	52	48	99,9	99,5	55,4	54,7	57,25	97,00
1326	1310	2396	2399	50	50	99,9	99,9	46,2	45,5	99,80	99,95
1313	1323			43	43			45,6	46,0		

Выборочной оценкой дисперсии по выборке из n наблюдений является

$$S = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (3)$$

После элементарных преобразований получим случайную величину

$$(n-1) \frac{S^2}{\sigma^2} = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad (4)$$

имеющую χ^2 -распределение с числом степеней свободы $\nu = n - 1$.

После подстановки в (3) значений, соответствующих двум рассматриваемым независимым выборкам объемов n_1 и n_2 образуем из них отношение.

Если $\chi_{\nu_1}^2$ и $\chi_{\nu_2}^2$ независимы, то плотность вероятности полученного отношения равна

$$F_{\nu_1, \nu_2} = \frac{\sigma_2^2 S_1^2}{\sigma_1^2 S_2^2} = \frac{\nu_2 \chi_{\nu_1}^2}{\nu_1 \chi_{\nu_2}^2} \quad (5)$$

и называется распределением Фишера с ν_1 и ν_2 степенями свободы.

Когда ν_1 и ν_2 велики, плотность вероятности концентрируется около единицы. Значения σ_1^2 и σ_2^2 обычно неизвестны.

Если положить $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$, то из (5) следует, что $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ распределено как F_{ν_1, ν_2} . Используя последнее свойство и при заданном уровне значимости α , можно получить критерий нулевой гипотезы о равенстве генеральных дисперсий:

$$F_{\text{набл}} = \frac{S_{\text{и max}}^2}{S_{\text{и min}}^2}, \quad (6)$$

где

$$S_{\text{и}}^2 = \frac{n}{n-1} S^2$$

— исправленные выборочные дисперсии.

При соблюдении неравенства

$$F_{\text{набл}} < F_{\text{кр}} \quad (7)$$

гипотеза об однородности дисперсий не отвергается. Значение $T_{\text{кр}}$ находим из таблицы распределения Фишера.

Сравним средние нормальных генеральных совокупностей. Выборочные средние определяются по формуле

$$\bar{M} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (8)$$

При заданном уровне значимости проверим нулевую гипотезу об однородности математических ожиданий. Наблюдаемое значение критерия

$$T_{\text{набл}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\nu_2 S_1^2 + \nu_2 S_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}. \quad (9)$$

По таблице критических точек распределения Стюдента, по заданному уровню значимости α и числу степеней свободы $\nu = \nu_1 + \nu_2$ находим $T_{\text{кр}}$.

При

$$|T_{\text{набл}}| < T_{\text{кр}} \quad (10)$$

гипотеза об однородности математических ожиданий не отвергается.

Если не отвергаются обе гипотезы, то можно полагать, что полученные выборки принадлежат одной генеральной совокупности. Полагая, что выборки подчиняются нормальному закону распределения, вычисление математических ожиданий выборок и выборочных дисперсий производится по формулам (3) и (8). Результаты расчетов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Выборки	n	y	S	S_H	$\bar{M}$
x	30	29	1,91	1,98	2,53
y	30	29	2,09	2,10	2,19
t	31	30	1,13	1,17	2,90
φ	31	30	1,26	1,30	2,80

Из четырех исправленных выборочных дисперсий выбираем $S_{\max}^2$ и $S_{\min}^2$ и находим $F_{\text{набл}}$ по формуле (6):

$$F_{\text{набл. max}} = 1,85.$$

Из таблиц распределения Фишера для уровня достоверности 0,99 и числа степеней свободы 30 определяем

$$F_{\text{кр}} = 3,45.$$

Из четырех значений математических ожиданий выбираем $\bar{M}_{\max}$ и $\bar{M}_{\min}$. Тогда $T_{\text{набл. max}}$ определяем по формуле (9), где $x_2 = \bar{M}_{\min}$, $x_1 = \bar{M}_{\max}$. Значение $T_{\text{кр}}$ находим из таблицы распределения Стьюдента по заданному уровню достоверности 0,9 и числу степеней свободы $n = 30$:

$$T_{\text{кр}} = 2,66, T_{\text{набл. max}} = 1,9.$$

Поскольку неравенства (7) и (10) выполняются, то можно сделать вывод, что полученные выборки принадлежат одной генеральной совокупности. Таким образом, порядок передачи данных по каналу связи не влияет на погрешность и, следовательно, можно определить общую погрешность канала связи.

В качестве численных характеристик ошибки используют математическое ожидание (систематическую ошибку) и среднее квадратическое отклонение (случайная составляющая ошибки), которые определяем из следующих выражений:

$$M_{\Sigma} = \frac{\Delta \bar{x} n_1 + \Delta \bar{y} n_2 + \Delta \bar{t} n_3 + \Delta \bar{\varphi} n_4}{n}, \quad (11)$$

где $n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4$, и

$$S_{\Sigma}^2 = \frac{S_x^2 n_1 + S_y^2 n_2 + S_t^2 n_3 + S_{\varphi}^2 n_4}{n - 1}. \quad (12)$$

Тогда общую погрешность канала можно записать выражением [5]:

$$\delta = M_{\Sigma} \pm k S_{\Sigma}, \quad (13)$$

где коэффициент k , определяющий границу доверительного интервала, зависит от заданного уровня достоверности и числа опытов; он определяется из таблиц распределения Стьюдента.

Для доверительной вероятности 0,8 и числа опытов $n = 121$ находим, что $k = 1,55$.

Рассчитав по формулам (11) и (12), получим

$$M_{\Sigma} = 2,69, S_{\Sigma} = \pm 1,5.$$

Таким образом, погрешность измерительного канала АСКЗВ лежит в доверительном интервале $2,69 - 2,33 < \delta < 2,69 + 2,33$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануфриев В. И. Проблемы синтеза автоматизированной части АСКЗВ. Тезисы Всесоюз. научно-технической конференции автоматизации сан.-хим. контроля при защите атмосферы от загрязнения.— Киев: Изд-во ИТТФ, 1976, с. 73—75.
2. Дженкинс Г., Ваттс Т. Спектральный анализ и его применение. Т. 1.— М.: Мир, 1976. 316 с.
3. Кендалл М. Д., Стюарт А. Статистические выводы и связи.— М.: Наука, 1973. 810 с.
4. Темников С. Е., Афонин В. А., Дмитриев В. И. Теоретические основы информационно-измерительной техники.— М.: Энергия, 1977. 424 с.
5. Нормируемые метрологические характеристики средств измерений. ГОСТ 8.009—72.— М.: Изд-во стандартов, 1972.

В. И. Ануфриев

АНАЛИЗ ДАННЫХ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА

При анализе данных опытной эксплуатации должно быть уделено основное внимание оценкам точностных, надежностных и эксплуатационных характеристик отдельных устройств и системы в целом. В настоящей статье приводятся оценки наработки на отказ устройств измерительных комплексов системы, результаты анализа причин потерь измерительной информации и пути их уменьшения, а также оценка достоверности передачи дискретных данных по коммутируемым телефонным каналам связи и др.

Структурная схема экспериментальной автоматизированной системы контроля загрязнения воздуха (АСКЗВ) [1] состоит из трех основных частей:

- 1) измерительной, состоящей из группы контрольно-измерительных станций (КИС), содержащих датчики, устройства управления и преобразования (УУП) и др.;
- 2) каналов связи;
- 3) центральной станции (ЦС) и управляющего вычислительного комплекса (УВК), размещенных в центре сбора и обработки информации.

Для характеристики надежности сложной многокомпонентной аппаратуры, восстанавливаемой в процессе эксплуатации и предназначенной для работы в относительно стабильных условиях, часто используется критерий «наработка на отказ». Практическое использование критерия $T_{ср}$ для оценки надежности базируется на предположении, что за период осреднения, для которого определяется средняя величина для различных экземпляров аппаратуры, условия эксплуатации будут одинаковыми. В данной статье определяется надежность газоанализаторов ГКП-1, устройств управления и преобразования, в целом устройств измерительного комплекса при непрерывной работе в реальной системе.

Критерий $T_{\text{ср}}$ определяется из соотношения:

$$T_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i}{n} \quad (1)$$

Так как в опытной эксплуатации АСКЗВ участвовало несколько комплектов аппаратуры, периферийной части системы, имеющих разный срок наработки, то более корректно определять «наработку на отказ», используя весь объем информации о суммарной продолжительности периодов безотказной работы всех комплектов, отнесенной к числу учтенных отказов. Тогда

$$T_{\text{ср}} = \frac{\sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n t_{ij}}{\sum_{j=1}^k n_j} \quad (2)$$

где j — число однотипных комплектов аппаратуры измерительного комплекса.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по работе за длительный период в составе системы из пяти газоанализаторов ГКП-1. Нарботка на отказ отдельных устройств, входящих в состав ГКП-1, определялась по формуле (1). При определении наработки на отказ комплекта из пяти ГКП-1 использовалось выражение (2). Из табл. 1 следует, что наименее надежным элементом в ГКП-1 является потенциометр КСП-2. Надежность газоанализатора повышается в 5 раз, если исключить потенциометр из комплекта устройств ГКП-1. Так как использование потенциометра в дальнейшем будет производиться лишь при проведении исследовательских работ, а в режиме реальной эксплуатации он

Таблица 1

Место проведения эксперимента	Период работы УУП, ч	Число отказов				Нарботка на отказ $T_{\text{ср}}$	
		Таймер	Блок обработки данных	Другие устройства	УУП в целом	Таймер	УУП в целом
ГГО	2 904	4	1	—	5	726	580,8
СЗУГМС	4 776	5	1	1	7	955	682,3
ЛМИ	4 704	5	1	—	6	941	784
ИЦП	6 048	19	1	—	20	318	302,4
Комплект из четырех УУП	19 423	—	—	—	38/18*		511/1079*

Примечание. В ИЦП в дальнейших работах таймер был заменен; звездочкой отмечены данные, рассчитанные без учета ИЦП.

применяться не будет, то при дальнейшем рассмотрении надежность ГКП-1 следует принять равной надежности без потенциометра.

Аналогичная обработка экспериментальных данных была произведена и по работе четырех комплектов устройств управления и преобразования (УУП) измерительного комплекса. Результаты обработки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Место проведения эксперимента	Период работы	Число отказов за период работы				Наработка на отказ T_{cp}				
		собственно датчика	потенциометра	других устройств	в целом газоанализатора	собственно датчика	потенциометра	других устройств	в целом газоанализатора	газоанализатора без потенциометра
ГГО, Пост-1	4 872	3	11	2	16	1624	443	2436	304,5	974,4
СЗУГМС	6 768	3	17	—	20	2256	398	—	338	2256
ЛМИ	6 076	8	19	3	30	759,5	357	2025	202	552,4
ГГО, лаборат.	5 910	6	13	1	20	985	455	5910	295	844
ИЦП	7 500	1	22	—	23	5400	341	—	326	7500
Комплект из пяти ГКП-1	31 146	21	92	6	119	—	—	—	261,7	1153,5

Из устройств УУП наименее надежным оказался блок таймера, который на первом этапе испытаний имел довольно большой уход. Недостаточная стабильность таймера приводила к несовпадению временных интервалов, отведенных для установления связи между контрольно-измерительной станцией и ЦС, что являлось причиной неустановления связи и отказа аппаратуры (постепенный отказ). После повышения стабильности работы таймера и надежности блока обработки данных величина наработки на отказ УУП будет соответствовать требованиям, предъявляемым к надежности электронных устройств этого класса. Необходимо также отметить, что существующая наработка на отказ ГКП-1 и УУП практически одинакова, поэтому на данном этапе, когда газоанализаторы имеют невысокую надежность, улучшение надежности УУП не приведет к заметному повышению общей надежности измерительного комплекса.

Наработка на отказ всего измерительного комплекса (без учета потенциометров и УУП в ИЦП) $T_{cp} = 967$ ч.

При экспоненциальном законе изменения надежности, критерий надежности P_t , оцениваемый на момент времени t , за период, начинающийся с момента t_0 , определяется выражением

$$P_t = e^{-\frac{t}{T_{cp}}} \quad (3)$$

Раскладывая это выражение в ряд, получим

$$e^{-\frac{t}{T_{\text{ср}}}} = 1 - \frac{t}{T_{\text{ср}}} + \frac{t^2}{2! T_{\text{ср}}^2} - \frac{t^3}{3! T_{\text{ср}}^3} + \dots$$

При $\frac{t}{T_{\text{ср}}} < 0,1$ можно третьим и последующими членами пренебречь и использовать для расчетов линейную зависимость

$$P_t \approx 1 - \frac{t}{T_{\text{ср}}}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что при полученной наработке на отказ $T_{\text{ср}} = 967$ ч и при принятой вероятности безотказной работы, равной 0,9, временной интервал между двумя посещениями персоналом измерительного комплекса должен быть не менее четырех суток.

Таким образом, при установлении для периферийной части АСКЗВ времени автономной работы, равного одному месяцу, и вероятности безотказной работы, равной 0,9, наработка на отказ измерительного комплекса должна быть доведена приблизительно до 7200 ч.

Перейдем к рассмотрению работы телефонного коммутируемого канала связи в реальных условиях эксплуатации системы и к анализу причин потерь измерительной информации. Основная задача анализа — оценка достоверности измерительной информации для определения эффективности методов, используемых в системе по защите информации от ошибок. Телефонные коммутируемые каналы связи являются каналами низкого качества, так как они предназначались для передачи речевых сигналов, обладающих высокой избыточностью. Коммутационное оборудование вносит значительные ошибки в передачу данных из-за частых разъединений, перерывов уровня, импульсных помех и др. По данным статистических исследований [2], на ГТС телефонный канал с декадношаговым оборудованием 10—15% времени находится в возмущенном состоянии, когда вероятность ошибки в передаваемой информации достигает 0,5.

Для контроля прохождения дискретной информации по каналам связи в системе введены три типа ошибок искажения информации:

- I ошибка, соответствующая числу случаев < 40 ;
- II ошибка — ошибка в одном из 7—10 разрядов;
- III ошибка — указывающая на то, что в одном из разрядов было несравнение.

Потери измерительной информации происходят не только в результате ее искажения при передаче по каналу связи, но и вследствие несостоявшихся сеансов связей, например из-за неисправностей технических средств, самоустраниющихся сбоев, занятости каналов связи и др. Поэтому анализ производился в направлениях оценки потерь измерительной информации в результате

несостоявшихся сеансов связи и оценки вероятности ошибок при передаче информации в условиях реальной эксплуатации.

Для проведения испытаний была создана измерительная сеть, состоящая из 15 КИС, из них:

— пять оснащены городскими телефонами (КИС 1 в ГГО, КИС 2 и 3 в стационарных павильонах «Пост-1», КИС 8 в ЛМИ и КИС 15 в лаборатории ЛГМИ), т. е. расположены в стационарных павильонах и в лабораториях институтов;

— четыре оснащены телефонами учреждений АТС (КИС 4—7);

— шесть оснащены городскими телефонами (КИС 9—14), расположенными на АТС ГТС.

В табл. 3 приведены основные причины несостоявшихся сеансов связи. Наибольшие потери информации произошли по организационным причинам. Это вызвано тем, что к началу испытаний имелось недостаточное количество специально подготовленного персонала, продолжающимися наладочными работами аппаратуры в ходе реальной эксплуатации и отсутствием специально оборудованных павильонов для периферийной части системы.

Таблица 3

КИС	Намеченное число сеансов связи	Число несостоявшихся сеансов	Причины несостоявшихся сеансов связи								
			организационные	оператор	канал связи	автонабор	таймер	блок обработки данных	нарушение условий работы	центральная станция	иные
1	445	47	18	6	4	—	—	—	15	2	5
2	445	29	—	9	—	1	—	—	6	2	11
3	445	33	2	9	1	1	—	—	7	2	11
4	445	208	165	1	20	—	—	—	6	3	13
5	445	92	3	1	30	1	—	—	36	4	17
6	445	38	—	—	15	1	—	—	3	6	13
7	445	57	10	7	15	2	1	1	7	1	12
8	445	46	8	3	10	2	—	—	6	2	25
9	445	15	4	—	—	1	—	—	6	1	3
10	445	11	—	—	1	1	—	—	5	1	3
11	445	103	38	8	10	1	5	8	5	1	27
12	445	23	7	2	—	1	—	—	6	2	5
13	445	30	1	1	2	2	1	—	6	2	15
14	445	27	4	4	2	1	3	—	6	1	6
15	445	45	3	5	13	1	—	—	7	1	15
Σ число сл.	6675	814	263	56	123	16	10	9	125	31	181
Σ %	100	12,2	3,9	0,85	1,85	0,24	0,15	0,13	1,9	0,5	2,7
Σ % (ожидаемая)	—	2	0,3	0,2	0,6	0,24	0,05	0,01	0,1	0,2	0,3

На рис. 1 приведено распределение потерь измерительной информации по дням испытаний. Из рисунка следует, что после 7-го дня испытаний объем потерь заметно снижается. Если для всей продолжительности испытаний на каждую КИС приходится в день приблизительно четыре потерянных сеанса связи, то в последние 8 дней испытаний — два сеанса. К остальным причинам относится устранение неисправностей и др.

После разработки организационного обеспечения, размещения периферийного оборудования в специальных стационарных павильонах (без телефонов учреждений АТС), привлечения специально подготовленного персонала число несостоявшихся сеансов связи может быть доведено до 2% (см. табл. 3), что соответствует потере одного сеанса связи в день одной КИС. Наибольшее число

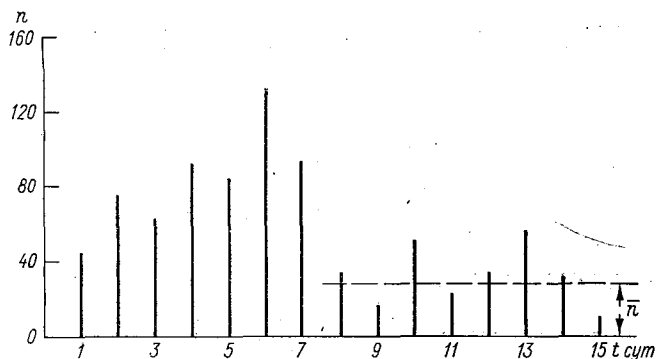


Рис. 1. Распределение несостоявшихся связей ЦС с КИС по дням испытаний системы.

отказов телефонного канала связи (90% общего числа отказов) приходится на пункты, оборудованные телефонами учреждений АТС (КИС 4—7) и на пункты, где одновременно пользовались телефоном для ведения телефонных переговоров (КИС 15). Также много потерь информации вызвано нарушениями условий работы аппаратуры.

В течение недели наибольшие потери информации происходили в четверг (6-й и 13-й дни испытаний). В табл. 4 приведены интервалы времени, наиболее благоприятные для работы каналов связи по дням недели. Наиболее часто повторяющиеся интервалы времени (во все дни недели): 0 20—8 50; 15 50—17 20; 21 20—23 50. После установления связи ЦС с КИС возникает задача оценки достоверности передачи дискретной информации по каналам связи.

Основным показателем, характеризующим качество работы (достоверность) системы передачи дискретной информации, является вероятность ошибки

$$P_{\text{ош}} = \frac{n_{\text{ош}}}{n_{\text{общ}}}, \quad (5)$$

где $n_{\text{ош}}$ — количество знаков, принятых ошибочно за определенный

Таблица 4

Дни недели	Интервалы времени, наиболее благоприятные для работы каналов связи, ч мин	Дни недели	Интервалы времени, наиболее благоприятные для работы каналов связи, ч мин
Понедельник	11 50—13 50 16 20—17 20 21 50—23 50	Пятница	0 20— 8 50 15 50—17 20 23 20—23 50
Вторник	16 20—23 20	Суббота	0 20— 8 50 12 20—16 20
Среда	0 20—10 20 21 50—23 50	Воскресенье	0 20—11 50 14 20—18 20 20 20—23 50
Четверг	0 20— 8 20		

отрезок времени; $n_{\text{общ}}$ — общее количество (достаточно большое) знаков, переданных за тот же отрезок времени.

Перед разработкой системы передачи данных (СПД) АСКЗВ были установлены вероятность ошибки $P_{\text{ош}} = 10^{-5}$ и скорость передачи дискретной связи $v = 50$ бит/с.

Система передачи данных была завершена в 1972 г. и автономно испытана в условиях Киевской ГТС [3]. Результаты испытаний подтвердили соответствие заданной вероятности ошибки при передаче дискретной информации вероятности ошибки, полученной экспериментально. В настоящей статье производится оценка достоверности дискретной информации по результатам испытаний СПД в условиях реальной эксплуатации АСКЗВ в Ленинграде.

В табл. 5 приведены объемы дискретной информации, передаваемой по коммутируемой телефонной линии ГТС, и вероятности ошибок. В зависимости от диапазона вероятности ошибок КИС можно разделить на три группы.

Первая группа (КИС 1—3, 8, 15):

I ошибка $3,8 \cdot 10^{-5} - 5,4 \cdot 10^{-4}$ (значение $48 \cdot 10^{-4}$ у КИС 8 не учитывается),

II ошибка $0 - 2,3 \cdot 10^{-4}$,

III ошибка $2,9 \cdot 10^{-5} - 9,4 \cdot 10^{-4}$.

Вторая группа (КИС 4—7):

I ошибка $2,4 \cdot 10^{-4} - 12,7 \cdot 10^{-4}$,

II ошибка $1,7 \cdot 10^{-4} - 9,7 \cdot 10^{-4}$,

III ошибка $4,1 \cdot 10^{-4} - 18 \cdot 10^{-4}$.

Третья группа (КИС 9—14):

I ошибка $9,2 \cdot 10^{-6} - 5,6 \cdot 10^{-5}$ (значение $3,4 \cdot 10^{-4}$ у КИС 11 не учитывается),

II ошибка $9,2 \cdot 10^{-6} - 3,8 \cdot 10^{-5}$ (значение $3,4 \cdot 10^{-4}$ у КИС 11 не учитывается),

III ошибка $9,4 \cdot 10^{-6} - 3,7 \cdot 10^{-5}$ (значение $3,7 \cdot 10^{-4}$ у КИС 11 не учитывается),

Данные по КИС 11 имеют грубое отклонение от всех остальных КИС и поэтому также исключены из рассмотрения.

Таблица 5

КИС	Тип ошибки	Число передаваемых по КС		Число несо- стоявшихся сеансов	Число ошибок	Вероятности ошибок
		блоков	символов			
Телефоны в ПОСТ-1 и на АТС						
1	I	316	104 280	17	4	$3,8 \cdot 10^{-5}$
	II				0	0
	III				3	$2,9 \cdot 10^{-5}$
3	I	316	104 250	17	16	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	II				9	$8,6 \cdot 10^{-5}$
	III				25	$2,4 \cdot 10^{-4}$
9	I	325	107 250	8	6	$5,6 \cdot 10^{-5}$
	II				3	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	III				4	$3,7 \cdot 10^{-5}$
10	I	389	108 570	4	1	$9,2 \cdot 10^{-5}$
	II				1	$9,2 \cdot 10^{-6}$
	III				2	$1,8 \cdot 10^{-5}$
12	I	328	108 240	5	3	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	II				3	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	III				5	$4,6 \cdot 10^{-5}$
13	I	319	105 870	14	3	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	II				4	$3,8 \cdot 10^{-5}$
	III				3	$2,8 \cdot 10^{-5}$
14	I	321	105 930	12	5	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	II				1	$9,4 \cdot 10^{-6}$
	III				1	$9,4 \cdot 10^{-6}$
Телефоны учреждений АТС						
2	I	318	104 940	15	57	$5,4 \cdot 10^{-4}$
	II				6	$5,7 \cdot 10^{-5}$
	III				99	$9,4 \cdot 10^{-4}$
4	I	196	64 680	137	25	$3,8 \cdot 10^{-4}$
	II				11	$1,7 \cdot 10^{-4}$
	III				33	$5,1 \cdot 10^{-4}$
5	I	258	85 140	75	54	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	II				36	$4,2 \cdot 10^{-4}$
	III				39	$4,5 \cdot 10^{-4}$
6	I	309	101 970	24	130	$18,7 \cdot 10^{-4}$
	II				95	$9,7 \cdot 10^{-4}$
	III				184	$18,0 \cdot 10^{-4}$
7	I	296	97 680	27	23	$2,4 \cdot 10^{-4}$
	II				26	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	III				40	$4,1 \cdot 10^{-4}$
8	I	297	98 010	26	467	$48,0 \cdot 10^{-4}$
	II				51	$5,2 \cdot 10^{-4}$
	III				35	$3,6 \cdot 10^{-4}$
11	I	267	86 130	78	89	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	II				29	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	III				32	$3,7 \cdot 10^{-4}$
15	I	299	98 670	34	39	$3,9 \cdot 10^{-4}$
	II				23	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	III				56	$5,7 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, вероятности суммарных ошибок передачи дискретной информации по телефонным каналам связи равны: $4,45 \times 10^{-5}$ с I ошибкой, $3,2 \cdot 10^{-5}$ с II ошибкой, $6,2 \cdot 10^{-5}$ с III ошибкой.

Отдельное рассмотрение вероятностей трех видов ошибок вызвано их разной значимостью. I ошибка в следующих разработках будет учтена алгоритмически (например, в системе АНКОС-А) и поэтому в настоящем анализе носит лишь информационный характер.

Наибольший интерес при анализе представляет II ошибка, так как она выявляет несравнение в старших разрядах и в этом случае дублируется III ошибкой, выявляющей несравнение в любом из разрядов. Поэтому III ошибка носит также информационный характер и будет использоваться при разработках алгоритмов коррекции измерительной информации. Анализ полученных данных показывает:

1) наименьшая вероятность ошибок (близкая к заданным) получена в случаях КИС, установленных на АТС (кроме КИС 11, в которой у СПД были обнаружены отклонения некоторых параметров от требований ТУ);

2) несколько большие искажения измерительной информации были получены на КИС 1—3, 8, 15, так как использование телефонных линий как для передачи дискретной информации, так и для телефонных переговоров не позволяет поддерживать канал связи в хорошем состоянии (получаем худший коэффициент исправного действия) и, кроме того, в случае параллельного соединения двух приемников, уменьшается мощность сигнала на входе приемника ЦС.

3) недопустимо высокие вероятности ошибок были получены в случаях КИС, использующих телефоны учреждений АТС.

4) необходимо также отметить большую вероятность ошибок при испытаниях в Ленинграде по сравнению с испытаниями, проведенными в Киеве.

Другим важным параметром, характеризующим качество работы дискретных систем, является надежность. В качестве критерия надежности используем время наработки на отказ $T_{\text{ср}}$. Специфической особенностью систем связи является большое количество кратковременных самопрекращающихся отказов, приводящих к появлению в блоке информации ошибочных знаков. Разброс в величинах вероятности ошибок указывает на изменение во времени уровня помех и перерывов связи в больших пределах. Вычисления производились по формуле

$$T_{\text{ср}} = \frac{1}{kv} \sum_{i=1}^k \frac{n_{\text{обш. } i}}{n_{\text{ош. } i}}. \quad (6)$$

После подстановки значений $P_{\text{ош}}$ из табл. 5 (использовались данные КИС на АТС) в формулу (6), получим $T_{\text{ср}} = 1250$ с.

Исходя из того, что время передачи блока информации $t_{\text{бл}} = 10,35$ с, заданная достоверность будет обеспечена, если за

2,5 сут в среднем произойдет не более одной II ошибки, так как

$$n = \frac{T_{\text{ср}}}{t_{6\lambda}} = \frac{1250}{10,35} = 120,$$

где n — число сеансов связи с одной КИС. При 30-минутном режиме работы системы ошибка произойдет через 2,5 суток.

В случае когда связь с абонентом не была установлена или принятая информация передана с ошибками, в системе предусмотрено повторение вызова абонента (переспроса) и установление повторных соединений, последнее приводит к значительным потерям времени и неэффективному использованию канала связи.

На рис. 2 приводятся зависимости вероятности установления связи с различными абонентами от числа переспросов. Для абонентов первого типа (КИС 1—3, 8, 15) вероятность установления связи после двух переспросов 0,78; для абонентов второго типа (КИС 4—7) вероятность установления связи после двух переспросов — 0,70; для абонентов третьего типа (КИС 8—14) вероятность установления связи после двух переспросов — 0,98.

Таким образом, в часы «пик» на городских телефонных линиях в системах целесообразно предусмотреть один переспрос и только в отдельных случаях два. Для телефонных линий ГТС других городов, где уровень помех и прерываний линий может оказаться еще большим, возникает задача использования другого канала связи (радиоканала, выделенных линий) как в сочетании с коммутируемым телефонным каналом связи, так и полностью.

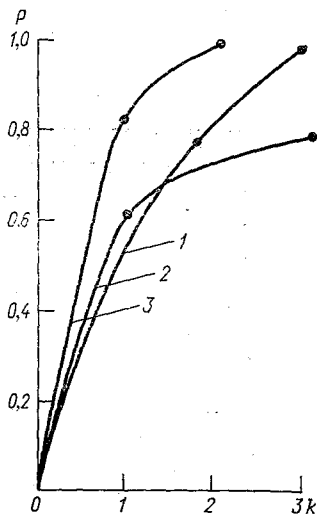


Рис. 2. Зависимость вероятности P установления связи в функции от числа переспросов k .

1 — КИС в ПОСТ-1, 2 — КИС в учреждениях, 3 — КИС на АТС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануфриев В. И. Измерительный комплекс автоматизированной системы контроля загрязнения атмосферного воздуха. — Труды ГГО, 1975, вып. 352, с. 249—257.
2. Морев В. Л. Передача данных по телефонным каналам связи в информационно-вычислительных системах. — М.: Связь, 1971. 46 с.
3. Копейкин В. И. Исследования методов построения и помехоустойчивости автоматизированной системы контроля загрязненности воздуха. — Киев, 1972. 32 с.

В. В. Аулов, А. А. Гуревич, С. А. Коньков

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАЦИОНАРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, ОПИСЫВАЮЩИХ ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИМЕСЕЙ В АТМОСФЕРЕ

1. Вопросы анализа пространственно-временной статистической структуры процессов, описывающих изменение концентраций примесей в атмосфере, привлекают в последнее время внимание многих исследователей [1, 4, 7].

В большинстве работ этот анализ выполняется при допущении о стационарности процессов, а также об однородности и изотропности поля по отношению к пространственной корреляции. В частности, в [7] на основании такого анализа приведены оценки погрешностей интерполяции, связанных с пространственной и временной дискретностью измерений на сети пунктов.

Проверка правомерности допущения о стационарности, наряду с теоретическим интересом, имеет сейчас и существенное прикладное значение в связи с необходимостью выбора рациональной структуры и алгоритмов работы стационарной автоматизированной системы сбора и обработки данных о концентрации примесей в атмосфере.

Стационарность процессов необходимо привлекать к рассмотрению при решении, в частности, вопросов:

а) выбора пространственного и временного квантования с целью построения временного хода полей концентраций с приемлемой точностью;

б) разработки алгоритмов критического контроля информации в точках измерений;

в) разработки алгоритмов прогноза концентраций загрязнений;

г) разработки методики сбора информации о концентрации загрязнений с помощью мобильных контрольно-измерительных станций.

В большей или меньшей степени все эти вопросы являются взаимосвязанными.

Покажем влияние вопроса о стационарности на примере задачи о критическом контроле измерительной информации, поступающей с контрольно-замерной станции автоматизированной сети.

Принятые в метеорологии методы критического контроля информации, поступающей с пункта измерений, связаны обычно с сопоставлением этой информации со значениями метеоэлемента, полученными в других пунктах измерения и проинтерполированными с определенными весами в контролируемую точку. Иными словами, производится построение сглаженного поля элемента и оценивается отклонение в точке измерения фактического значения от данных сглаженного поля [6].

Однако в [7] показано на примере SO_2 , что для получения приемлемой погрешности интерполяции пространственного поля при принятом интервале временного осреднения 20 мин, необходимо иметь количество пунктов, практически нереализуемое по технико-экономическим соображениям. Указанные трудности не позволяют в полной мере использовать для целей критического контроля информации методы, упомянутые выше. Возникает необходимость использования для целей критического контроля информации в пункте измерения предшествующих значений концентраций в этом же пункте. При этом вопросы стационарности имеют существенное значение для выбора метода критического контроля измерительной информации.

В случае допустимости предположения о стационарности для целей критического контроля можно воспользоваться хорошо разработанными методами статистической оптимальной фильтрации. Суть такой процедуры критического контроля сводится к прогнозу последующего значения по данным предыдущих значений ряда и оценке расхождения между вновь полученным и прогнозируемыми значениями. Поскольку при стационарном процессе известна допустимая ошибка прогноза, то превышение ошибки над допустимой расценивается как мера недоверия к показанию прибора. Стационарность процесса определяет также возможность выбора модели плотности распределения концентрации по данным одной реализации, а не по ансамблю, как это необходимо в случае нестационарности. В свою очередь модель плотности распределения может быть также непосредственно использована для целей критического контроля.

2. Приступая к анализу стационарности процессов, необходимо рассмотреть, какого рода исходный материал должен быть для этого использован. В настоящее время наиболее доступными являются материалы, получаемые путем ручного отбора проб с последующим химическим анализом. Однако эти материалы практически непригодны для анализа в связи с тем, что результат измерения является, по существу, продуктом химического интегрирования совокупности ингредиентов, проходящего к тому же с неравномерной скоростью. Кроме того, отборы проб выполняются с большим временным интервалом и по скользящему графику. Более приемлемы материалы, получаемые с помощью автоматических газоанализаторов.

Здесь также возникает вопрос о том, использовать ли непосредственно реализацию, получаемую с прибора в виде, близком

к аналоговому, т. е. с интервалом квантования, определяемым допустимой погрешностью дискретности, либо организовать предварительное осреднение на интервале 20 мин. Нам представилось наиболее приемлемым провести анализ на стационарность как осредненного, так и неосредненного материала. Последний составляет определенный интерес по той причине, что высокочастотные составляющие в спектре концентраций могут содержать определенную полезную информацию.

Спектральный анализ, например, может быть использован в задаче о выявлении виновника загрязнений. Представляет интерес также рассмотреть влияние различных методов осреднения на статистические оценки процесса, в частности на ковариационные функции и спектры.

3. Для анализа стационарности был исследован набор реализаций, полученных по показаниям автоматического газоанализатора ГКП-1 в ряде пунктов крупного промышленного центра в летнее время. Общая длина проанализированных данных составляет около 700 часов. Учитывая сравнительно незначительную инерционность автоматических газоанализаторов (постоянная времени для ГКП-1 составляет около 2 мин), можно предполагать, что в реализациях представлены основные участки спектров, представляющие интерес для анализа [2]. По всей вероятности, высокочастотные составляющие спектра концентраций определяются инструментальными погрешностями приборов и пульсационными составляющими направления и скорости ветра. Цель эксперимента с указанными реализациями состояла в проверке стационарности по математическому ожиданию и ковариационной функции, в оценке разброса основных показателей ковариационных функций, дисперсии и времени спада, а также в качественном анализе влияния некоторых типов фильтрации на характер ковариационных функций и спектров.

Рассмотрим некоторые результаты анализа реализаций по сернистому газу. В общем случае анализируемые реализации можно разделить на два больших класса:

- 1) с весьма малой изменчивостью величины концентрации при низком абсолютном значении ее;

- 2) со значительной изменчивостью концентрации при достаточно больших абсолютных значениях.

Группа реализаций первого класса мало информативна, а значения концентраций в ней, по-видимому, близки к фоновым. Для этой группы не представилось возможным получить ковариационную функцию, вследствие того, что случайные составляющие, которые, возможно, и присутствуют в реализациях, являются слишком низкочастотными. Получить необходимую длину реализации, чтобы отличить их от тренда, весьма затруднительно. Основные исследования были проведены с реализациями второго класса, которые, по всей вероятности, являются подфакельными и несут основную информационную нагрузку в связи с высокой степенью изменчивости и достаточно высоким уровнем концентраций.

Рассмотрение реализаций показало их нестационарность относительно математического ожидания. При проведении операции центрирования могут быть использованы различные подходы, которые приведут к существенно разным результатам. Центрирование может быть проведено относительно общего среднего для массива данных либо относительно скользящего среднего. При этом выбор типа фильтра, выполняющего операцию скользящего осреднения, естественно, влияет на характер полученных результатов [3]. Далее мы будем специально оговаривать, каким образом выполнялось центрирование.

Во всех экспериментах интервал временного квантования исходного массива составил 3 мин, так что длина реализации во времени была равной $T = N \Delta t$, где N — количество точек массива. Обработка реализации велась с учетом рекомендаций, изложенных в [8].

В табл. 1 приведены данные о величинах массивов, дисперсиях D и временах спада $\tau_{\max}$, когда центрирование выполнялось относительно общего для массива среднего значения концентрации. Эти данные свидетельствуют о том, что для различных участков реализации имеет место значительный разброс дисперсии и времен спада, т. е. центрированный относительно общего среднего процесс второго класса не является стационарным относительно ковариационной функции. Представляет интерес тот факт, что для сохранения равной погрешности интерполяции (в процентах от дисперсии процесса) необходимо изменять интервал временного квантования.

Таблица 1

Параметры ковариационных функций для реализации SO_2

Массив		По скользящему среднему		По общему среднему	
№	длина, ч мин	D	$\tau_{\max}$ мин	D	$\tau_{\max}$ ч мин
По исходным данным					
I	22 18	5,63	24	47,75	3 00
II	29 06	58,41	15	119,50	1 00
III	30 00	33,74	24	87,90	2 18
VI	28 44	10,63	18	56,66	3 00
V	39 48	86,42	12	216,35	2 30
По данным, осредненным за 20 мин					
I	21 42	7,29	42	47,20	5 15
II	28 21	28,20	21	71,35	3 33
III + IV	60 12	25,07	42	69,00	5 15
V	39 33	65,06	42	156,39	7 00

На рис. 1 представлены изменения во времени дисперсии D_i и времени спада $\tau_{\max}$ для временного ряда длиной 4500 мин.

Каждое из указанных значений рассчитывалось по выборке из 300 точек — по 150 в обе стороны от «текущего» значения; интервал сдвига выборок был принят равным 150 точкам (450 мин). Из рис. 1 (кривые 1) видно, что на относительно небольшом временном интервале (около 7 часов) имеют место весьма значительные изменения параметров ковариационной функции для процесса, центрированного относительно общего среднего.

4. Рассмотрим далее стационарность по ковариационной функции тех же массивов данных, центрированных путем вычисления скользящего сглаженного значения. Эта операция, как известно

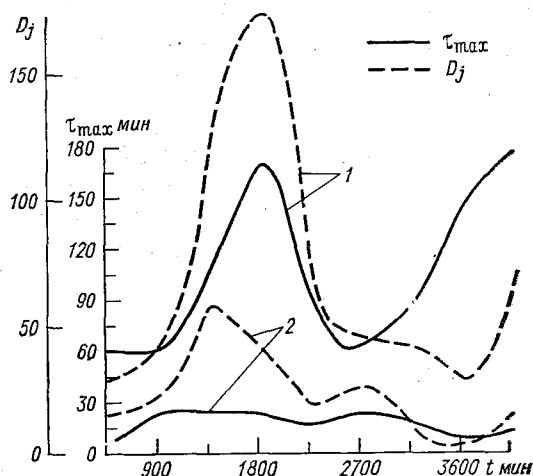


Рис. 1. Изменение параметров ковариационных функций SO_2 .

1 — без осреднения, 2 — с использованием скользящего сглаживания.

[5], эквивалентна исключению низкочастотной составляющей, и можно ожидать, что она приведет к некоторому улучшению стационарности. После ряда экспериментов для скользящего сглаживания был выбран фильтр типа

$$\bar{x}_k^{(n)} = \frac{1}{n} \sum_{i=k-n/2}^{k+n/2} \left[1 + \cos \frac{2\pi(k-i)}{n} \right] x_{ij}, \quad (1)$$

где $\bar{x}_k^{(n)}$ — осредненное значение по массиву n точек и $k = 1 + n/2, 2 + n/2, \dots$

При $n = 20$ фильтр, проверенный на исходном ряде, давал удовлетворительное сглаживание. В табл. 1 приведены значения показателей ковариационных функций для реализаций, центрированных вычитанием скользящего сглаженного значения. Как и следовало ожидать, за счет исключения низкочастотной составляющей, вносящей существенный вклад в колебания дисперсий и

времен спада, произошло значительное сближение показателей ковариационной функции. Учитывая трудность точного определения $\tau_{\max}$; можно считать эти величины практически идентичными; абсолютные значения дисперсий значительно уменьшились и их уровень сопоставим с вкладом, вносимым инструментальной погрешностью.

На рис. 1 кривые 2 показывают соответствующие изменения D_j и $\tau_{\max}$ для такого метода осреднения. Данное центрирование, естественно, приводит к некоторому сближению характеристик процесса.

Возникают, однако, вопросы о том, какой практический интерес представляют выделенные этим фильтром высокочастотные составляющие и не являются ли они шумами, не несущими информационной нагрузки.

Представляет также интерес получение ковариационных функций для сглаженного ряда, полученного на выходе фильтра. Однако здесь возникают те же трудности, связанные с недостаточной длиной реализации, что и для рядов первого класса.

Одновременно с определением параметров ковариационных функций оценивались средние квадратические погрешности их получения, исходя из соотношения времени спада и длины реализации. Оценка сверху относительного отклонения статистической дисперсии ряда σ_D при центрировании относительного общего среднего составила для исходных реализаций 0,4—0,6, а для выборки (по 300 точек) достигла 0,8. Центрирование относительно скользящего среднего приводило в большинстве случаев к значительному уменьшению времени спада и, следовательно, к существенному уменьшению σ_D .

5. В настоящее время при обработке материалов аналоговых измерений газоанализаторов в системе АСКЗВ предусмотрено предварительное 20-минутное осреднение концентраций методом суммирования 10 значений, взятых через каждые 2 мин. Такая операция приводит к исключению из процесса высокочастотных составляющих спектра и некоторому улучшению связности процесса.

С целью сопоставления ковариационных функций исходного ряда с ковариационными функциями ряда, подвергнутого 20-минутному осреднению, были рассчитаны значения этого ряда для аналогичных реализаций.

Как видно из данных, осредненных за 20 мин (табл. 1), здесь также имеет место некоторое уменьшение разброса показателей ковариационных функций и увеличение степени связности процесса ($\tau_{\max}$), что и следовало ожидать.

6. Для предварительной оценки характера спектра исходного ряда, а также рядов, центрированных по скользящему среднему (что соответствует низкочастотной фильтрации) и осредненных за 20 минут методом суммирования, были построены соответствующие спектры процессов. Спектры для исходного и центрированного по скользящему среднему ряда представлены на рис. 2.

Расчет спектров был выполнен по методу Блекмана и Тьюки [5], причем в качестве весовой функции использовалась функция Ханна. Кривая 1 — спектр исходного процесса, центрированного по среднему для массива. Надо полагать, что в нулевой полосе частот спектральная плотность завышена, что является причиной наличия составляющих с периодами, значительно большими значений $\tau_{\max}$, которые можно представлять как тренд. После частот 10^{-3} Гц наблюдается довольно равномерный спектр, напоминающий белый шум. Кривая 2 — спектр процесса, подвергнутого низкочастотной фильтрации. За счет этого получена более корректная

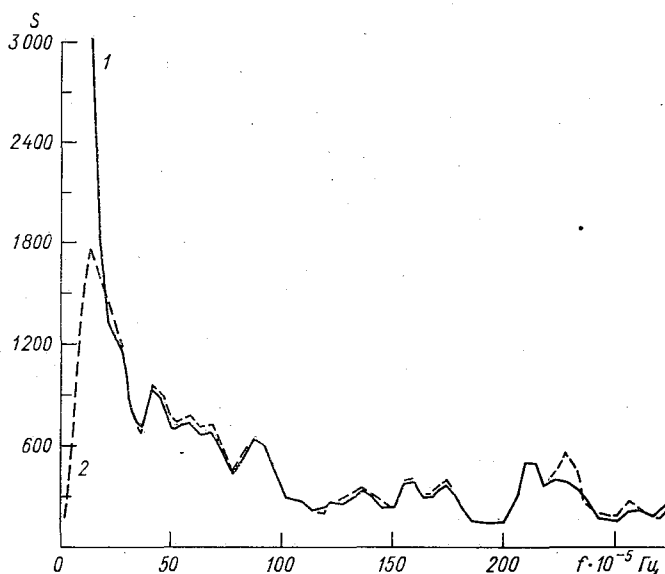


Рис. 2. Спектральная плотность SO_2 .

1 — без осреднения, 2 — с использованием скользящего сглаживания.

оценка нулевой частоты, вместе с тем сохранен весь спектр процесса с частот около $2 \cdot 10^{-5}$ Гц. Этот участок спектра является идентичным аналогичному участку спектра 1, причем хорошо просматривается довольно равномерный спектр типа шума на высоких частотах. Спектр для процесса, осредненного за 20 мин, не приведен в связи с тем, что статистическая обеспеченность ряда (117 точек) оказалась недостаточной для удовлетворительного воспроизведения низкочастотной части спектра, которая и представляет здесь наибольший интерес, так как осреднение в определенной мере аналогично высокочастотной фильтрации.

Можно отметить, что при осреднении, естественно, теряется весь участок спектра, соответствующий частотам более 10^{-3} Гц, и существенно искажен участок, лежащий слева от частоты 10^{-3} Гц (ориентировочно $(0,4 \div 1) \cdot 10^{-3}$ Гц), структура которого, возможно, представляет определенный интерес. В частности, именно эта часть

спектра может представить интерес для выявления «виновника» загрязнений.

Представляет интерес дальнейшие исследования вопроса о том, является ли спектр после 10^{-3} Гц спектром белого шума, создаваемого инструментальной погрешностью или пульсацией скорости и направления ветра. Если эти частоты не представляют интереса, то подбором соответствующего фильтра можно выделить наиболее информативный диапазон частот, что позволит по иному подойти, например, к вопросам пространственно-временного квантования. Несмотря на то что аналогичные картины спектров получены нами и для других реализаций, мы полагаем, что делать какие-либо окончательные выводы по этим материалам было бы преждевременно по причине относительно малой представительности исходного материала.

7. В п. 1 было разъяснено значение стационарности для организации критического контроля по методу прогноза на один шаг измерения по данным предыдущих значений ряда. Такой прогноз по методу оптимальной статистической экстраполяции был опробован нами на реализациях процесса и, естественно, не дал удовлетворительных результатов вследствие нестационарности. В связи с этим была произведена попытка прогноза последующего значения при помощи экстраполяционного полинома, коэффициенты которого непрерывно уточняются методом адаптации [9]. Существо этого метода сводится к непрерывному вычислению средней квадратической погрешности прогноза путем выполнения «псевдопрогноза» на известном массиве обучения, к сопоставлению «псевдопрогноза» с фактическими данными и поиску коэффициентов полинома, минимизирующих $\bar{\epsilon}^2$. По окончании цикла «обучения» эти коэффициенты используются для прогноза. Цикл проверки на минимум $\bar{\epsilon}^2$ осуществляется непрерывно. Однако и этот метод давал удовлетворительные результаты только для достаточно стационарных участков процесса. При значительных изменениях концентрации он давал ошибки в переходных процессах до 80%. Вместе с тем «гладкие» процессы, не содержащие высокочастотных составляющих, легко поддаются экстраполяции относительно простыми методами. Это еще раз подчеркивает важность работ по оценке существенности диапазона частот спектра и критериев для оценки понятия значимости частот. В целях выяснения значимости диапазонов спектров, на наш взгляд, в частности, необходимо организовать изучение спектров выбросов предприятий, загрязняющих атмосферу.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Склонной и Т. И. Череповой за помощь в подготовке материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануфриев В. И., Зайцев А. С. Вертикальное распределение сернистого газа в приземном слое атмосферы в городе.— Труды ГГО, 1975, вып. 352, с. 59—64.

2. Ауров В. В., Гуревич А. А., Писарук Т. Н. Погрешности измерения средних концентраций вредных примесей в атмосфере с помощью автоматических газоанализаторов.— Метеорология, климатология и гидрология, 1977, вып. 13, с. 76—98.

3. Бендат Д. Ж., Пирсол А. Измерения и анализ случайных процессов.— М.: Мир, 1970. 463 с.

4. Берлянд М. Е. Современные проблемы атмосферной диффузии.— Л.: Гидрометеиздат, 1975. 432 с.

5. Винников К. Я., Гриб Н. К., Поляк И. И. Методика расчета корреляционных функций и спектров временных метеорологических рядов.— Труды ГГО, 1973, вып. 308, с. 27—46.

6. Гандин Л. С., Каган Р. Л. Статистические методы интерпретации метеорологических данных.— Л.: Гидрометеиздат, 1976. 360 с.

7. Горшенев А. М., Коньков С. А., Полищук А. И. Некоторые результаты анализа пространственной и временной статистической структуры поля концентраций сернистого газа в атмосфере промышленных городов.— Труды ГГО, 1975, вып. 352, с. 93—112.

8. Журавлева Е. Б., Каган Р. Л., Поляк И. И. Вычисление автокорреляционных функций по нескольким реализациям случайного процесса.— Труды ГГО, 1971, вып. 289, с. 41—55.

9. Ивахненко А. Г., Лапа В. Г. Кибернетические предсказывающие устройства.— Киев, Наукова думка, 1965. 152 с.

С. А. Коньков, Е. Г. Головина

АВТОМАТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗАПЫЛЕННОСТИ АТМОСФЕРЫ

Пыль является одной из наиболее распространенных загрязняющих примесей атмосферы, и исследование ее характеристик имеет важное научное и практическое значение.

В настоящее время запыленность атмосферы измеряется аппаратурой периодического действия. Наблюдения на сети станций Госкомгидромета и СЭС проводятся 3 раза в сутки [1], что может вносить искажения в информацию о загрязнении города в связи с малой длительностью выборки. Этот существующий метод измерения не позволяет вести непрерывную регистрацию и оперативный контроль за степенью пылевого загрязнения атмосферы, поэтому важное значение приобретает разработка автоматических приборов.

Известен ряд автоматических приборов для отбора проб воздуха [6]. Однако эти приборы не позволяют вести непрерывную регистрацию концентрации пыли в атмосфере и получили пока ограниченное применение.

Кроме прямого метода определения запыленности (весовой и счетной концентрации примеси), существует ряд косвенных методов, основанных на измерении физических свойств пыли: оптической прозрачности, электропроводности, ионизационной способности, акустических свойств и др.

В СССР разработано несколько типов приборов, основанных на принципе регистрации ослабления света за счет абсорбции и рассеяния света при прохождении светового потока через запыленный воздух: ИПМ-1, Ф-1, ФЭП-В и др.

Чувствительность этих приборов недостаточна для осуществления контроля запыленности атмосферы. Приборы, основанные на способности пылевых частиц в воздухе электризоваться при высоких скоростях их движения в потоках, известных под названием контактноэлектрических. Недостатком приборов является зависимость показаний от свойств пыли, особенно от ее дисперсности. Ионизационный эффект положен в основу электрорадиационного пылемера ПРП-2 [4], однако показания этого прибора зависят от температуры и давления воздуха.

В ряде приборов использованы свойства акустического поля изменять свои параметры в зависимости от физических констант исследуемой атмосферы. Они применимы для грубой оценки запыленности (нижний предел измеряемой концентрации 10 мг/м^3). Широкое распространение получили приборы и методы, в которых используется осаждение атмосферной пыли на фильтр. Основное их преимущество — возможность получения пробы с количеством пыли, достаточным для проведения различных исследований (химического, тетраграфического, рентгенографического, дисперсного

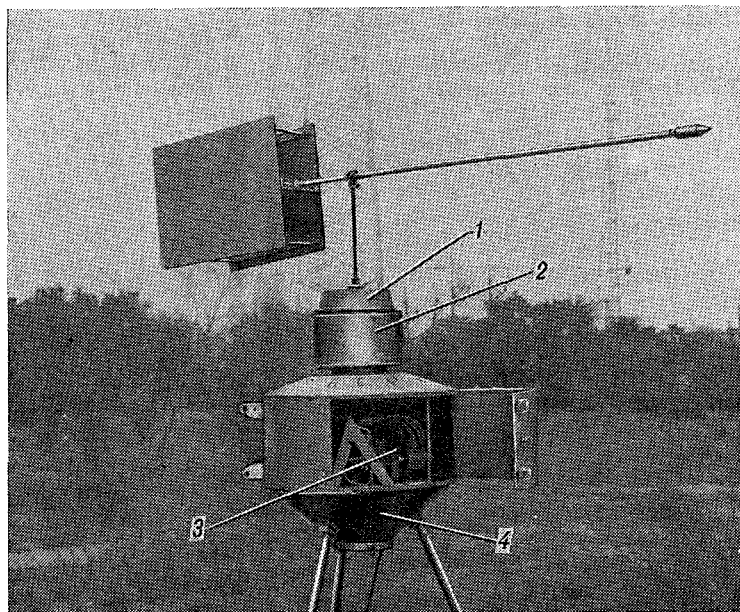


Рис. 1. Пробоотборник пылемера.

1 — механизм перемотки ленты, 2 — узел флюгера, 3 — корпус с аспиратором, 4 — механизм поворота.

состава и др.). Осуществление непрерывной регистрации пыли приборами, основанными на методах исследования с выделением дисперсной фазы аэрозоля, расширяет возможность при решении различных задач в области изучения запыленности атмосферы.

Метод фильтрации, использующий автоматический отбор проб воздуха и фотометрический метод определения концентрации твердой примеси по определению оптической плотности пыли, осажденной на фильтр, положен в основу электрофотометрического пылемера, разработанного и созданного в ГГО [3]. ЭФП состоит из двух блоков: пробоотборника и фотометрического устройства. Пробоотборник обеспечивает аспирацию воздуха через фильтр, накопление на нем пыли и перемотку ленточного фильтра (рис. 1).

Крайне важным условием правильного отбора газа является изокинетичность отбора, которая определяется равенством скорости газа в потоке и скорости отбора, а также расположением входного отверстия к направлению газового потока. Пробоотборник имеет устройство, с помощью которого входное отверстие устанавливается навстречу воздушному потоку.

Отбор проб производится на отечественные высококачественные ленточные фильтры марок НЭЛ или ЛФС. Эти фильтры гидрофобны, обладают высоким коэффициентом захвата, большой однородностью массовой и оптической плотности при малой собственной толщине.

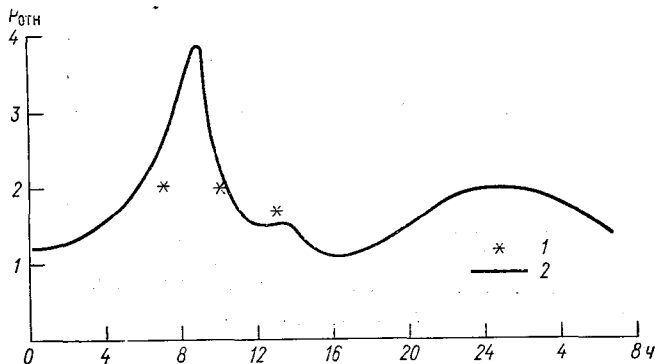


Рис. 2. Суточный ход запыленности атмосферы.

1 — контроль аспирационным дискретным методом, 2 — непрерывный контроль запыленности.

С помощью электрофотопылемера был проведен эксперимент в одном из районов крупного промышленного города, где производился также контроль загрязнения атмосферы с помощью аспирационного метода [1], предусмотренного в комплектной лаборатории «Пост-1».

Сравнение суточного хода концентрации твердой примеси в атмосфере, полученного с помощью ЭФП, с результатами измерения запыленности атмосферы в «Пост-1» показывает недостаточность оценки о загрязнении атмосферы по дискретным (трехразовым) данным (рис. 2). Нужно отметить, что погрешность фотометрического метода по сравнению с весовым (аспираторным) не превышала 25%. Применение в ЭФП фильтровальной ткани НЭЛ или ЛФС дает возможность определить и счетную концентрацию твердого аэрозоля [3].

Оценка предельно допустимой концентрации твердой примеси в атмосфере определяется по влиянию последней на дыхательные органы человека. Оценка эта производится по весовой концентрации пыли [5].

Наибольшую роль в весовой концентрации играют частицы размером 3 мкм, однако, как показывают измерения [4], 65%

по количеству составляют частицы размером меньше 0,2 мкм (табл. 1).

Таблица 1

Распределение пыли по размерам в воздухе большого города

Размер частиц, мкм	0—0,5	0,5—1	1—3	3—5	5—10	10—30
Содержание пыли, % об.	1	2	6	11	52	28

Однако альвеолами легких задерживаются частицы размером больше 0,5 мкм, а все меньшие — проникают в легкие. Поэтому

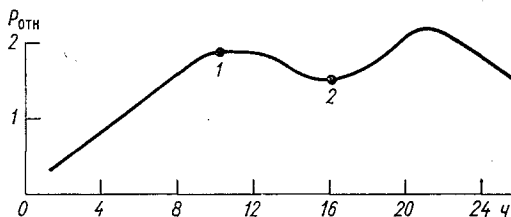


Рис. 3. Суточный ход концентрации пыли.

1 и 2 — номера проб.

оценку загрязнения атмосферы следовало бы производить не только по весовой, но и по счетной концентрации твердых аэрозолей. Нами был произведен анализ счетной концентрации пыли в различное время суток (рис. 3), откуда видно, что увеличение на два порядка счетной концентрации меньше 0,5 мкм в пробе 2 не повлияло на весовую концентрацию, которая уменьшилась в этой пробе из-за снижения счетной концентрации крупных частиц.

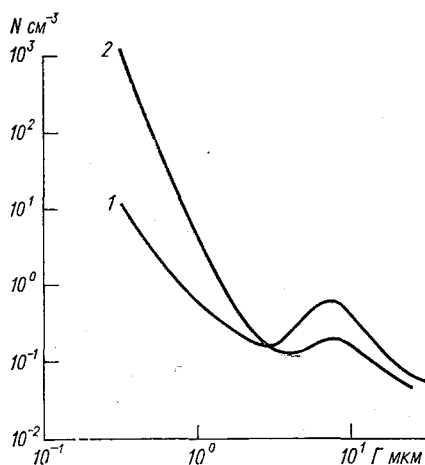


Рис. 4. Спектр распределения частиц пыли по размерам.

1 и 2 — номера проб.

Таким образом, контроль запыленности атмосферы, производимый с помощью пылемера ЭФП, дает возможность получать результаты непрерывной регистрации весовой концентрации пыли. Прибор можно использовать при необходимости и для получения

спектра распределения частиц пыли по размерам (рис. 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлянд М. Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы.— Л.: Гидрометеиздат, 1975. 448 с.
2. Детри Ж. Атмосфера должна быть чистой. М.: Прогресс, 1973. 380 с.
3. Коньков С. А., Головина Е. Г. Некоторые результаты автоматической регистрации запыленности атмосферного воздуха.— Труды ГГО, 1974, вып. 332, с. 87—90.
4. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов.— М.: Химия, 1974. 279 с.
5. Куприянов И. П. Технологическая гигиена на предприятиях зарубежной электронной промышленности.— М., 1969. 211 с.
6. Средства контроля состава воздушной производственной среды в СССР и за рубежом. Тематический сборник научных трудов ВЦНИИОТ.— М., 1974. 138 с.

М. А. Беляшова

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ВЕТРА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ МОРСКИХ ПОБЕРЕЖИЙ

Известно, что химический состав атмосферных осадков определяется как химическим составом облачной воды, так и содержанием в воздухе аэрозолей и газообразных примесей, захватываемых каплями дождя или снежинками при их падении. Химический состав облачной воды в свою очередь тесно связан с происхождением воздушных масс и их переносом [1, 3, 5].

Четкой зависимости между концентрациями отдельных примесей в осадках и скоростью ветра на континентальных станциях не обнаружено [1]. Для некоторых морских побережий и океанических островов получена прямая связь между концентрацией хлоридов в осадках и скоростью ветра [8, 9] или состоянием морской поверхности [6]. Однако данных, характеризующих морские побережья Советского Союза, крайне мало, а для некоторых морей они совсем отсутствуют.

В период экспедиционных исследований (июль—август 1966 г.) на побережье Баренцева моря (район р. Восточной Лицы) в 7 км от берега, в месте, совершенно удаленном от всякого рода промышленных источников, впервые было собрано 20 проб атмосферных осадков. Сбор осадков производился по методике, приведенной в [1]. Химический состав определялся в химической лаборатории в пос. Воейково В. М. Дроздовой.

Полученные результаты позволили сделать некоторую оценку влияния направления и скорости ветра на изменение хлоридной и сульфатных составляющих в атмосферных осадках. На рис. 1 представлены результаты исследований, указывающие на увеличение хлоридной составляющей в атмосферных осадках с возрастанием скорости ветра (рис. 1 а). Наибольшее количество хлора выпадает с осадками на побережье при северном ветре (рис. 1 б).

Изменение концентрации ионов Cl' в атмосферных осадках в зависимости от скорости ветра можно представить уравнением регрессии вида

$$\lg c = av + b, \quad (1)$$

где c — концентрация Cl' (мг/л), v — скорость ветра (м/с), $a = 0,14$, $b = -0,63$.

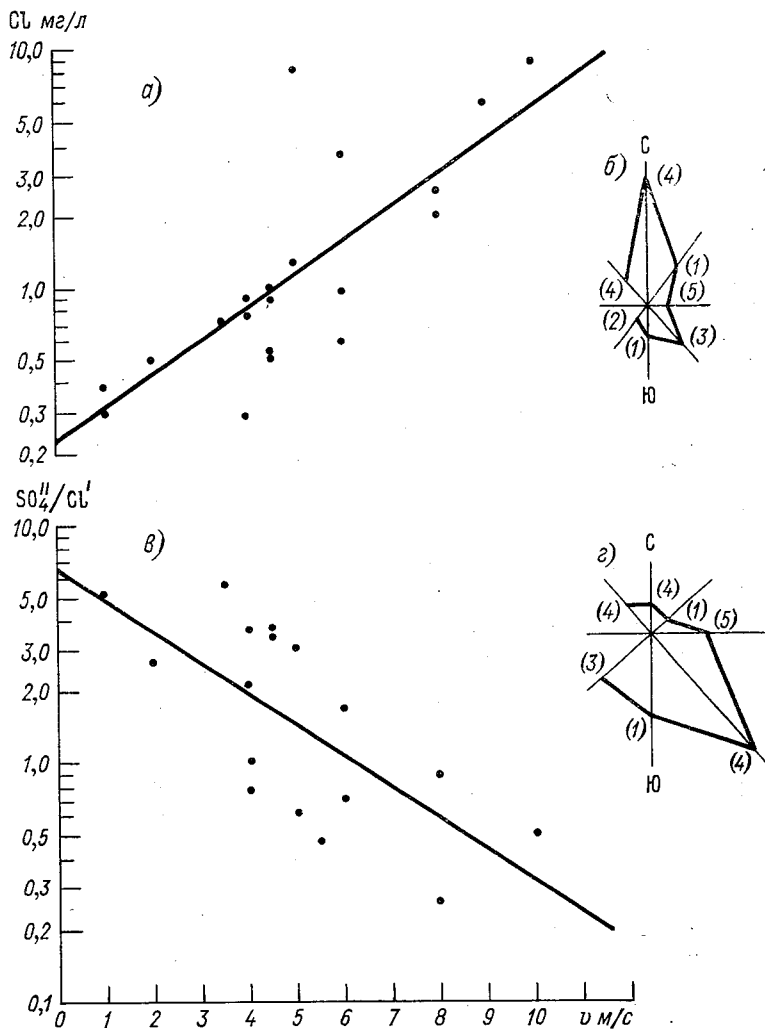


Рис. 1. Изменение Cl' и SO_4''/Cl' в атмосферных осадках (а, в) в зависимости от скорости и направления ветра (б, г) (в скобках указано число случаев).

Подобная зависимость для дождей Тихого океана приведена в работе [9]. Значения параметров в (1) хорошо совпадают с приведенными в [9].

Для Черноморского побережья Е. С. Селезневой [6] получена

связь между ионами Cl' в атмосферных осадках и состоянием морской поверхности:

$$\lg c = 0,31B - 0,08, \quad (2)$$

где B — волнение моря в баллах.

При спокойном состоянии моря (волнение ≤ 2 баллов) значения хлоридов в осадках близки к фоновым.

При волнении более 2 баллов поступление морских солей на берег в зависимости от балла волнения увеличивается в геометрической прогрессии. Однако при штормовых условиях погоды (волнение моря 6—7 баллов) происходит замедленное нарастание концентрации хлоридов в осадках.

Что касается сульфатной составляющей, характерной для континентальных источников загрязнения, то в атмосферных осадках и аэрозолях прибрежных районов обычно их содержится мало. Однако в особых условиях континентальные влияния прослеживаются не только в прибрежных зонах, но и в удалении над морской поверхностью. Так, по данным работы [7], над Гвинейским заливом и Берегом Слоновой Кости большинство компонент в аэрозолях имеет континентальное происхождение, но концентрации их все же в 10—20 раз меньше континентальных.

Изменение сульфатной составляющей в атмосферных осадках Кольского полуострова на расстоянии 7 км от моря в зависимости от скорости переноса воздушных масс можно проследить в относительных единицах. Величина отношения SO_4''/Cl' в зависимости от скорости ветра имеет как бы зеркальное отображение изменения концентрации хлоридов (рис. 1 *в, г*); с увеличением скорости ветра отношения SO_4''/Cl' уменьшаются. Максимальные значения отношения SO_4''/Cl' соответствуют континентальным ветрам.

Изменение SO_4''/Cl' в зависимости от скорости ветра можно также представить уравнением регрессии типа (1)

$$\lg S = av + b, \quad (3)$$

где S — отношение SO_4''/Cl' , $a = -0,13$, $b = 0,82$. Коэффициенты при v и значения свободных членов в уравнениях (1) и (3) по абсолютной величине близки друг к другу.

Выборочные средние Cl' и отношение SO_4''/Cl' со средними квадратическими отклонениями σ и их медианными значениями представлены в таблице:

	Среднее арифметическое	Медиана	σ
Cl' мг/л	2,07	1,12	0,62
SO_4''/Cl'	2,40	1,61	0,58

Разброс точек относительно линий регрессии (1) и (3) рассчитан по формуле (2)

$$\sigma_{2,1} = \sqrt{\sigma_2^2 - a_{2,1}^2 \sigma_1^2}, \quad (4)$$

где σ_1 и σ_2 — средние квадратические отклонения, v и Cl' или SO_4''/Cl' соответственно, $a_{2,1}$ — коэффициенты при v в уравнениях (1) и (3).

Около 70% точек отклонены от линии регрессии (1) на величину $\leq \sigma$. Это говорит о логнормальности распределения величин Cl и v . Что касается линии регрессии (3), то только 50% точек отклонены на величину $\leq \sigma_2$.

Полученные данные о влиянии ветра на химический состав осадков побережья Баренцева моря дополняют сведения, имеющиеся в литературе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дроздова В. М. и др. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР/Дроздова В. М., Петренчук О. П., Селезнева Е. С., Свистов П. Ф. — Л.: Гидрометеиздат, 1964, с. 42—53, 133—135.
2. Пановский Г. А., Брайер Г. В. Статистические методы в метеорологии/Пер. с англ. — Л.: Гидрометеиздат, 1972, с. 59—60, 91—92.
3. Петренчук О. П., Дроздова В. М. О химическом составе облачной воды в некоторых районах ЕТС. — Труды ГГО, 1966, с. 117—124.
4. Свистов П. Ф., Селезнева Е. С. Некоторые данные о химическом составе и распределении аэрозолей на побережье Кольского полуострова. — Труды ГГО, 1966, вып. 185, с. 110—115.
5. Селезнева Е. С., Петренчук О. П. Об удалении примесей из атмосферы облаками и осадками. — В кн.: Метеорологические аспекты загрязнения атмосферы (Сб. докл. на междунар. симпозиуме в Ленинграде, июль 1968 г.) Л.: Гидрометеиздат, 1971, с. 253—258.
6. Селезнева Е. С. Распространение морских солей на побережье Черного моря по данным о химическом составе атмосферных осадков. — Труды ГГО, 1974, вып. 343, с. 34—44.
7. Crozat G., Demergue J. L., Bogul V., Fontan J. Etude de l'aérosol atmosphérique en Côte d'Ivoire et dans le Golfe de Guinée. — Atmos. Env., 1973, vol. 7, N 11, p. 1103—1116.
8. Mijake J. The chemistry of rain water. — Bull. Amer. Met. Soc., 1939, vol. 20, N 2, p. 42.
9. Tsunogai S., Saito O., Jamada K., Nakava S. Chemical composition of oceanic aerosol. — J. Geophys. Res., 1972, vol. 77, N 27, p. 5283—5291.

Н. Н. Александров, С. М. Немец, А. М. Царев

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВОЗДУХЕ В ГОРОДЕ

Известно, что химический состав аэрозольных частиц изменчив и подвержен влиянию их локальных источников. В связи с этим важное значение приобретает дальнейшее исследование аэрозолей с целью определения тенденции изменения их фонового содержания и построения количественной теории возможного их влияния на климат.

В настоящей работе сделана попытка использования результатов определения содержания металлов в атмосферной пыли для оценки величины фоновых значений в городе.

Анализ проб пыли проводился в соответствии с «Временной инструкцией по определению металлов в разовых пробах атмосферного воздуха методом эмиссионного спектрального анализа», изложенной в работе [1].

Данная методика была использована для анализа проб пыли, собранных в период экспедиции в одном из городов на Северном Кавказе летом 1975 г. Отбор проб воздуха на пыль производился в пяти маршрутных пунктах, расположенных в различных районах города, и одном стационарном пункте, расположенном вне городской черты. Как показали результаты спектрального анализа проб пыли, представленные в табл. 1, средние концентрации каждого из элементов меняются для различных районов города незначительно. Наиболее высокие концентрации свинца наблюдались в районе пункта 4, что объясняется интенсивным движением автотранспорта в этой части города. Средние концентрации по ряду элементов в районе стационарного поста оказались несколько выше, чем на пунктах, расположенных внутри городской черты.

Следует сказать, что в период проведения эксперимента преобладали ветры восточного направления, которые способствовали попаданию факела ГРЭС на район стационарного пункта. В связи с этим следует предположить, что при ветрах восточного направления некоторые микропримеси, специфичные для данного источ-

Таблица 1

Средние значения концентраций микроэлементов на маршрутных
и стационарном пунктах (мкг/м³)

Пункт	Pb	Sn	Cr	Mn	Ni	V	Ti
1	0,38	0,04	0,12	0,15	0,34	0,02	1,05
2	0,29	0,11	0,08	0,16	0,18	0,09	1,92
3	0,41	0,02	0,11	0,12	0,34	0,03	1,39
4	0,44	0,05	0,10	0,17	0,31	0,04	1,13
5	0,28	0,09	0,11	0,19	0,28	0,08	0,84
Стационар- ный	0,20	0,01	0,22	0,21	0,38	следы	0,75

ника выброса, должны преобладать по сравнению с содержанием примеси при других направлениях ветра.

В табл. 2 дано отношение средней концентрации примеси при восточных направлениях ветра к средней концентрации при прочих направлениях ветра.

Таблица 2

Отношение средних концентраций примеси при восточном $\bar{q}_в$ и западном $\bar{q}_з$
ветрах к средним концентрациям при ветрах других румбов $\bar{q}$

Пункт	Характеристики	Pb	Sn	Cr	Mn	Ni	V	Ti
1	$\bar{q}_в/\bar{q}$	1,23	3,00	0,49	0,53	0,46	0,70	0,54
2	$\bar{q}_в/\bar{q}$	0,39	0,24	0,12	1,00	1,42	0,35	0,11
3	$\bar{q}_в/\bar{q}$	0,52	15,0	1,69	5,00	0,68	—	1,00
4	$\bar{q}_в/\bar{q}$	0,64	2,00	1,44	0,57	0,55	—	0,41
5	$\bar{q}_в/\bar{q}$	0,32	0,67	4,02	3,24	2,34	2,40	0,22
	$\bar{q}_з/\bar{q}$	2,00	1,76	0,42	0,55	0,51	0,60	7,20
Стационарный	$\bar{q}_в/\bar{q}$	2,90	1,57	0,91	1,15	0,73	0,09	4,27
	$\bar{q}_з/\bar{q}$	0,39	0,09	1,09	1,16	1,30	0,16	0,96

Как видно из таблицы, при ветрах восточных румбов в районе стационарного поста содержание Pb, Sn и Ti выше в 1,5—4 раза, чем при ветрах других направлений. При западных ветрах район стационарного поста в наибольшей степени загрязняется Ni, который приносится, видимо, из города. Интересно, что содержание Mn на стационарном пункте как при западном, так и при восточных ветрах одинаковы, что свидетельствует о воздействии двух источников из этих направлений. В таблице также приведено отношение средних концентраций для пункта 5, расположенного на ЮЗ окраине города.

Очевидно, что при ветрах западного направления этот пункт оказывался как бы в чистом воздухе и, естественно, что отношения средних концентраций для Сг, Мп, Ni и V — примесей, характерных для промышленного производства, в этом случае оказались значительно ниже, чем при ветрах восточных направлений. Несомненно более высокое содержание свинца можно объяснить влиянием автомагистрали, вблизи которой был расположен пункт 5. Причины, способствующие более высокому содержанию Sn и Ti, установить не удалось. Возможно, здесь оказывают влияние какие-то неустановленные источники выбросов промышленной пыли.

Для определения среднего «фоновый уровень» загрязнения необходимо из массива данных о концентрации металлов в каждом конкретном пункте наблюдений сделать выборку тех данных измерений, которые получены при направлениях ветра, заведомо не связанных с мощными источниками загрязнения. Среднее значение концентрации элемента по данной выборке определяет фоновое загрязнение городского пункта наблюдений. Осреднение с весом средних уровней загрязнения по всем пунктам позволяет определить некоторый фоновый уровень городского загрязнения. Вес здесь определяется как количество измерений в каждой выборке, связанных с выбранным направлением ветра, а среднее — из совокупности такого количества измерений, которое равно сумме весов взятых выборок. Подобный способ осреднения для пунктов, расположенных на окраине города или в его пригороде, может служить некоторым приближением к характеристике фонового содержания металлов вокруг рассматриваемого города или промышленного района, т. е. в пригороде. В качестве примера в табл. 3 приведены средние значения концентрации примесей в выборках, сделанных в соответствии с указанным принципом отбора. На основании этих результатов можно сделать определенные выводы.

Фоновые значения концентрации пыли в пригороде меньше, чем в городе, и составляют $\frac{2}{3}$ от величины городского фона.

Фоновые же значения концентрации микроэлементов, содержащихся в исследуемой пыли в пригороде, существенно меньше, чем в городе. В частности, концентрации Pb, Ni, Sn в пригороде в 2—3 раза меньше, чем в городе, а Ti даже в 8 раз меньше. В то же время концентрации Мп и Сг примерно одинаковы, что может свидетельствовать о наличии равномерно распределенного, возможно, природного источника этих примесей.

Заметные фоновые значения V наблюдаются только на пункте 2, расположенном в промышленном районе города, и пункте 5, расположенном возле автомагистрали. На стационарном пункте за городом V практически не наблюдается.

На пункте 2 фоновый уровень концентрации пыли и таких металлов, как Ti, Pb и Мп практически не отличается от среднего городского фона. Но при ветрах с юго-юго-востока вместо уменьшения наблюдается увеличение их концентрации вплоть до максимальных значений. Это заставляет искать дополнительные

Уровень фонового загрязнения (мкг/м³)

Пункт	Фон	Пыль, мг/м ³	Pb	Ti	Mn	Ni	Sn	Cr	V
1	Город Пригород	0,30 0,26	0,24 0,19	0,15 0,04	0,10 0,10	0,21 0,07	0,03 0,03	0,07 0,16	0,00 0,01
2	Город Пригород	0,36 0,50	0,10 —	0,08 —	0,07 —	0,10 0,05	0,08 0,01	0,06 0,04	0,11 0,00
3	Город Пригород	0,29 0,17	0,28 0,26	0,13 0,01	0,09 0,11	0,19 0,00	0,00 0,00	0,07 0,09	0,00 0,01
4	Город Пригород	0,28 0,13	0,24 0,17	0,16 0,01	0,16 0,11	0,04 0,00	0,00 0,00	0,09 0,07	0,00 0,00
5	Город Пригород	0,21 —	0,10 0,06	0,23 —	0,06 —	0,05 0,04	0,00 0,00	0,08 0,05	0,04 0,02
Стационарный	Город Пригород	0,27 0,21	0,08 0,00	0,06 0,00	0,15 0,06	0,19 0,03	0,00 0,00	0,19 0,05	0,00 0,00
Средние	Город Пригород	0,29 ± 0,02 0,19 ± 0,02	0,12 ± 0,04 0,04 ± 0,02	0,17 ± 0,05 0,02 ± 0,02	0,10 ± 0,02 0,09 ± 0,02	0,14 ± 0,08 0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,005 0,01 ± 0,005	0,08 ± 0,03 0,08 ± 0,02	0,00 0,00
Средние по данным [2]	Пригород		0,08	—	0,05	0,03	0,02	0,07	—
Чистый воздух по [2]			0,0002	—	0,003	0,0004	0,0002	0,0003	—

источники поступления примесей в данном направлении. Таким источником может быть железная дорога, проходящая к юго-юго-западу от данного пункта с юга на север.

Такая же ситуация с названными примесями наблюдается и для пунктов 3 и 4 при направлениях ветра из пригородной зоны.

Это позволяет считать одним из основных источников загрязнения пылью, Pb, Ti и Mn железнодорожную магистраль. При исключении из выборки данных, связанных с этими источниками, оставшиеся концентрации характеризуют городской фон в каждом из рассматриваемых пунктов и фон пригорода. Осредненные значения этих концентраций по всем пунктам, приведенные в таблице, довольно хорошо совпадают с фоновыми значениями для пригородной зоны, полученными в работе [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Н. Н., Немец С. М., Гунченко А. И. Некоторые перспективы развития методов анализа атмосферной пыли на содержание металлов.— Труды ГГО, 1977, вып. 387, с. 138—146.
2. Жигаловская Т. Н. и др. Микроэлементы в природных водах и атмосфере.— Труды ИЭМ, 1974, вып. 2(4), с. 181—184.

П. Ф. Свистов, С. М. Немец, Н. Н. Бурчуладзе

О СОДЕРЖАНИИ НАТРИЯ И РТУТИ В ТВЕРДЫХ ОСАДКАХ

Среди химических элементов, входящих в состав атмосферных осадков и аэрозолей, можно выделить две группы: главные ионы (структурообразующие) и микроэлементы. Элемент, входящий в первую группу, является зародышем облачных частиц либо сам, либо совместно с другим элементом. В этом случае и второй элемент входит в формулу типа вод [2]. Элементы второй группы не принимаются во внимание при написании формул и присутствуют в последней в качестве примеси.

Обычно принимается, что снежинки и градины имеют постоянный состав для структурообразующих элементов. Это значит, что содержание элемента в каждой частице осадков должно быть постоянным и равным среднему химическому составу выпавших атмосферных осадков.

Строго говоря, все структурообразующие элементы должны обнаруживать некоторую дисперсию в содержаниях, лежащую в пределах стехиометрических соотношений, но оценка ее в настоящее время невозможна, так как дисперсия ошибок существующих методов химического анализа большинства ингредиентов во много раз выше.

При условии равновесной кристаллизации в распределениях этих элементов должна обнаруживаться большая однородность, и распределения эти должны хорошо описываться функцией Гаусса. Для случая изоморфных элементов, образующих твердые растворы, это относится к сумме элементов. Распределения каждого из них будут дополнять друг друга до нормального (с данными параметрами). При этом может иметь место случай, когда один из элементов, обычно находящийся в больших концентрациях, будет обнаруживать слабо отрицательный сдвиг, а другой элемент, содержащийся в подчиненных концентрациях — положительный [3].

Предположение о незначительных колебаниях дисперсии относится к главным элементам в градинах, характеризующихся сравнительно плотной упаковкой. В снежинках дисперсия в значениях

концентраций этих элементов будет гораздо большей и значимой. Здесь структурообразующие элементы могут обнаруживать более явно отрицательный сдвиг в распределении концентраций. Это следует из того, что правый предел в распределении концентраций (в сторону больших содержаний) для них ограничен стехиометрически, а левый может колебаться в зависимости от природы и концентрации присутствующих элементов.

По данным, приведенным в настоящей работе, распределение натрия в атмосферных осадках характеризуется отрицательной асимметрией. Натрий в снежинках тех же самых осадков также обнаруживает отрицательный сдвиг, правда, в меньшей степени, в то время как распределение натрия в градинах характеризуется положительной асимметрией.

Ниже приводятся результаты проверки гипотезы о согласованности распределений содержания натрия в снежинках и градинах с нормальным законом или с альтернативной логнормальной распределения при помощи критерия Пирсона χ^2 (табл. 1, 2). Теоретические значения χ^2 табулированы. Если при выбранном уровне значимости и выбранном числе степеней свободы эмпирическая величина χ^2 меньше соответствующей теоретической величины, то нулевая гипотеза признается не противоречащей эмпирическим данным. По нулевой гипотезе (например, для логнормального распределения) принимается, что генеральные параметры, о которых судят по выборочным данным, не отличаются друг от друга.

Таблица 1

Результаты проверки гипотезы нормального распределения содержания натрия в снежинках

Концентрация Na, мг/л	6—7	7,1—8	8,1—9	9,1—10	10,1—11	11,1—12	12,1—13
Частоты n_i	3	5	7	10	18	12	5
Теоретические частоты N_i	1,80	4,53	9,62	15,04	13,06	9,62	6,33
$\frac{(n_i - N_i)^2}{N_i}$	0,80	0,05	0,71	1,67	1,92	0,60	0,31

$n=60$; $\chi^2_n=6,06$; $\chi^2_{5\%}=9,5$ при четырех степенях свободы.

Таблица 2

Результаты проверки гипотезы нормального распределения содержания натрия в градинах

Концентрация Na, мг/л	2,0—2,5	2,6—3,0	3,1—3,5	3,6—4,0	4,1—4,5	4,6—5,0
Частоты n_i	2	5	12	10	7	4
Теоретические частоты N_i	6,35	8,48	10,34	8,48	4,41	1,94
$\frac{(n_i - N_i)^2}{N_i}$	2,98	1,43	0,26	0,27	1,52	2,18

$n=40$; $\chi^2_n=8,64$; $\chi^2_{5\%}=7,8$ при трех степенях свободы.

Применяемые авторами спектральные и химические методы анализа градин и снежинок подобны описанным в работах [1, 5].

Результаты проверки свидетельствуют о хорошей согласованности натрия в градинах с логнормальным законом, тогда как для распределения натрия в снежинках результаты отрицательны.

Другая особенность этих распределений заключается в том, что содержание натрия в снежинках в 2—3 раза выше, чем в градинах. Механизм попадания примесей в обоих случаях хорошо известен [1, 4, 7].

Распределение микроэлементов в твердых осадках отличается от распределения основных элементов прежде всего гораздо большими дисперсиями. Кроме того, при изучении характера распределения необходимо учитывать форму нахождения элемента-примеси, так как не безразлично, обязано ли его присутствие в элементах осадков процессам поверхностей адсорбции, окклюзии или изоморфизму.

Характер относительного распределения микроэлементов в твердых осадках может дать дополнительные сведения об особенностях и условиях формирования их химического состава и путях самоочищения атмосферы от загрязнений, поскольку константа распределения микропримеси при росте аэрозолей, снежинок и градин является функцией температуры, давления, условий и скорости роста, степени пересублимации или конденсации и практически не зависит от концентрации микроэлементов (так как она мала) и от присутствия других примесей в окружающей среде.

Известно несколько случаев распределения примесей в частицах. Один из этих случаев аналогичен известному в радиохимии закону Хлопина [6], описывающему распределение вещества между двумя фазами и отражающему такое распределение микрокомпонента между ними, при котором отношение концентраций микроэлемента в растущей частице и окружающей фазе остается постоянным. Закон записывается в виде уравнения:

$$\frac{xS_1}{m} = k \frac{(1-x)S_0}{q},$$

где x — концентрация примеси (микроэлемента) в частице, m — масса частицы, $(1-x)$ — концентрация примеси в окружающей среде (раствор, воздух), S_1 , S_0 — удельные веса фаз, k — константа распределения.

Закон характеризует распределение примеси в таких случаях, когда между частицей и средой, в которой она находится, устанавливается истинное равновесие, что приводит к равномерному распределению примеси по всей частице.

Второй случай описывается логарифмическим законом распределения примеси в частицах [6]. Логарифмический закон характеризует распределение микроэлемента при отсутствии истинного равновесия между фазами. В этом случае распределение элементов-примесей в частицах неравномерно, содержание примеси

нарастает или убывает от центра к периферии. Аналитически закон записывается следующим уравнением:

$$\lg \frac{x}{a} = \lambda \lg \frac{y}{b},$$

где x — концентрация примеси в растворе или воздухе после образования новой фазы, a — концентрация примеси до появления новой фазы, y — концентрация главного иона в растворе или воздухе после образования фазы, b — то же до образования фазы, λ — константа распределения.

Логарифмический закон распределения соблюдается, когда частицы медленно растут из раствора или воздуха с постоянной степенью пересыщения или недонасыщения. Существующие в настоящее время представления о процессах возникновения новой фазы в воздухе и выведения примесей основываются в основном на закономерностях и предположениях о равновесии природных процессов и систем.

Однако многие естественные процессы не только не удовлетворяют требованиям строгого термодинамического равновесия, но и нередко идут с резко выраженной необратимостью. Истинное равновесие между аэрозолями и воздухом в течение периода роста аэрозолей может устанавливаться только для тех элементов, концентрации (или химический потенциал) которых остаются все время почти постоянными, или в тех случаях, когда период роста отдельных аэрозолей сравнительно короток (одна генерация). При этом концентрация элемента-примеси в воздухе должна изменяться незначительно в течение роста частицы. В этом случае будет достигаться гомогенное распределение микропримеси в частицах, отвечающее закону Хлопина и соответствующее статистической функции Гаусса. Гомогенность в распределении микропримеси может достигаться также в результате пересублимации и переконденсации.

Для большинства же элементов-примесей, по-видимому, имеет место медленный рост аэрозолей из воздуха при постоянной степени недостатка или избытка примеси. Тогда химический потенциал выравнивается при образовании новой фазы во всех частях среды и не выравнивается в самой частице, что соответствует распределению микроэлемента по логнормальному закону.

Третий более неравновесный случай, когда химический потенциал не успевает выравниваться не только в самих частицах, но и в растворе, т. е. существует градиент концентрации в растворе и в воздухе. Модель стохастического распределения для этого случая не установлена, распределение носит экспоненциальный характер, кривые плотностей вероятности обладают резкой положительной косоустой, логарифмическое преобразование не приводит функцию распределения к нормальной. Некоторые из этих типов распределений для атмосферных осадков представлены в работе [3].

В тех случаях, когда элемент-примесь тесно связан с основным элементом, он может наследовать распределение последнего. Так,

например, распределение ртути в атмосферных осадках, собранных в городе, как и кальция, с которым она тесно связана, часто следует нормальному закону, который незначительно смещается если рассматривать отношение концентрации ртути к общей минерализации (табл. 3).

Таблица 3

Относительное распределение содержания ртути в атмосферных осадках

$\frac{C_{\text{Нд}}}{C_{\text{м}}} \cdot 10^5$	0,02—2,0	2,1—4,0	4,1—6,0	6,1—8,0
Частоты	2	3	8	16
Теоретические частоты				
логнормальное распределение	2,6	5,0	9,6	15,4
нормальное распределение	0,6	3,0	9,6	18,4
$\frac{C_{\text{Нд}}}{C_{\text{м}}} \cdot 10^5$	8,1—10,0	10,1—12,0	12,1—20,0	20,1—30,0
Частоты	22	20	7	1
Теоретические частоты				
логнормальное распределение	20,1	16,0	7,0	3,6
нормальное распределение	22,1	16,0	7,0	1,6

Примечание. $C_{\text{Нд}}/C_{\text{м}}$ — отношение концентрации ртути к общей минерализации в атмосферных осадках ($C_{\text{Нд}}$ и $C_{\text{м}}$ в мг/л).

Для принятия гипотезы логнормальности приходится понизить уровень значимости до 1%, так как $\chi = 4,20$, а при $q = 5\%$ $\chi = 3,8$, т. е. гипотеза отвергается. В предположении же нормального характера распределения ртути $\chi^2 = 1,37$ при том же числе степеней свободы. Тогда распределение ртути в атмосферных осадках показывает лучшее соответствие нормальному распределению.

Таким образом, можно сказать, что характер статистического распределения концентраций химических элементов в аэрозолях, снежинках, градинах и атмосферных осадках может быть различным. Наблюдаются кривые распределения как симметричные, близкие к нормальному закону, так и с положительной косостью, соответствующие логнормальному распределению и не соответствующие ему, а также с отрицательной косостью.

Поскольку характер статистического распределения элементов-примесей в частицах отражает в известной мере условия их формирования (равновесно или неравновесно протекал процесс, выделялись ли вещества на коротком промежутке и на всем протяжении процесса и т. п.), то, изучая характер распределения

микроэлементов и опираясь на известные законы распределения, можно решать обратную задачу — в основных чертах восстанавливать способ образования тех или иных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мейсон Б. Дж. Физика облаков.— Л.: Гидрометеиздат, 1961, с. 88—109.
2. Самарина В. С. Гидрохимическое опробование подземных вод.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1958, с. 202—210.
3. Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности распределения химических элементов в природных водах.— В кн.: Гидрогеохимические материалы. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 5—55.
4. Komabayasi M. Enrichment of inorganic ions with increasing atomic weight in aerosol, rainwater and snow in comparison with sea water.— J. Met. Soc. Japan, 1962, 40, 1, p. 26—38.
5. Vonnegut B., Neubauer R. L. Counting sodium-containing particles in the atmosphere by their spectral emission in a hydrogen flame.— Buil. Amer. Met. Soc., 1953, 34, 4, p. 163—170.
6. Nilsen A. E. Kinetic of precipitation.— Pergamon Press, 1964, p. 48.
7. Brown R. T. Snow as an accumulator of air pollutants.— Water, Air, Soil Pollut., 1977, 8, 1, p. 35—39.

СОДЕРЖАНИЕ

В. И. Красов. Автоматизированный контроль загрязнений атмосферы и его приборное обеспечение	3
Д. О. Горелик, В. И. Красов. Метрологические аспекты совершенствования средств контроля загрязнения атмосферы	13
В. И. Красов, Л. В. Малейко, В. А. Цветков. Инфракрасный газоанализатор двуокиси углерода и водяного пара в атмосфере	18
К. В. Иванченко, В. И. Красов, В. А. Цветков. Инфракрасный газоанализатор со светодиодным излучателем	27
В. А. Маглыш, Л. В. Малейко, Г. Г. Питкевич, И. А. Салова. Инфракрасный анализатор концентрации углекислого газа шахт и станций метрополитена	32
В. И. Глушенков, В. И. Красов, И. С. Яновский. Применение метода микроволновой спектроскопии для измерения загрязнений атмосферы	36
В. Б. Миляев, В. И. Красов. Фотоионизационный метод контроля углеводородов в атмосфере	44
К. Н. Вишератин, Е. А. Королева, Л. Э. Хворостовская. Определение концентрации окиси углерода методом хемилуминесценции	55
В. А. Цветков. Информационный критерий сравнения абсорбционных газоанализаторов	59
В. И. Красов, В. И. Лобан, В. А. Цветков. Логометрический метод линеаризации характеристик спектральных газоанализаторов	67
М. С. Алейников, В. А. Цветков. Метод расчета фокальной оптической системы инфракрасных газоанализаторов атмосферных загрязнений	72
В. Б. Миляев, В. И. Красов. К вопросу о применимости масс-спектрометрического метода для контроля загрязнений	81
В. И. Ануфриев, Е. В. Ковачева. Оценка погрешности измерительных каналов автоматизированной системы контроля загрязнения воздуха	88
В. И. Ануфриев. Анализ данных эксплуатации экспериментальной автоматизированной системы контроля загрязнения воздуха	94
В. В. Ауоров, А. А. Гуревич, С. А. Коньков. Исследование стационарности процессов, описывающих изменение концентраций примесей в атмосфере	104
С. А. Коньков, Е. Г. Головина. Автоматический контроль запыленности атмосферы	113
М. А. Беляшова. К вопросу о влиянии ветра на химический состав атмосферных осадков морских побережий	118
Н. Н. Александров, С. М. Немец, А. М. Царев. Опыт применения метода эмиссионного спектрального анализа для определения концентрации металлов в воздухе в городе	122
П. Ф. Свистов, С. М. Немец, Н. Н. Бурчуладзе. О содержании натрия и ртути в твердых осадках	127

Труды ГГО, вып. 421

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА
АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОНТРОЛЯ
АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Редактор Л. И. Штанникова. Техн. редактор Г. В. Ивкова. Корректор И. А. Крайнева.

Сдано в набор 13.04.79. Подписано в печать 26.09.79. М-41163. Формат 60×90¹/₁₆, бум. тип. № 1. Лит. гарн. Печать высокая. Печ. л. 9. Уч.-изд. л. 9,16. Тираж 630 экз. Индекс МЛ-249. Заказ № 243. Цена 65 коп. Гидрометеоиздат, 199053. Ленинград, 2-я линия, д. 23.

Ленинградская типография № 8 ЛПО «Техническая книга» Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 190000, Ленинград, Прачечный пер., 6.