

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В АРГОНА

Аналитические измерения широко используют при определении состава и свойств технологических, чистых и особо чистых газов в научно-производственной деятельности разных отраслей. Для выполнения таких измерений необходимы специальные методики и приборы аналитического контроля (ПАК), основанные на кулонометрических, электрохимических, оптических, термокондуктометрических, сорбционно-частотных и других методах. Интенсивно развивается и автоматическое аналитическое приборостроение с использованием панельных микроконтроллеров и персональных компьютеров. Все расширяющееся применение ПАК в промышленности, в том числе и нанотехнологиях, особое требование к чистоте анализируемых газов, а часто и экстремальные условия эксплуатации предъявляют особые требования к решениям, обеспечивающим необходимую точность и достоверность результатов измерений.

Инертные газы и азот являются распространенными технологическими продуктами и объектами контроля в процессах химических, металлургических, криогенных производств, в атомной и тепловой энергетике, в системах мониторинга за состоянием окружающей среды.

В настоящей статье рассмотрен принцип работы газоанализатора СВЕТ, основанный на спектрофотометрическом методе. Этот метод обладает высокой избирательностью и чувствительностью, обеспечиваемые благодаря хорошей спектральной изоляции, а прибор имеет сравнительно простую конструкцию и отработанную методику поверки с использованием поверочных газовых смесей (ПГС). Основные информативные параметры излучения – спектральные, временные и амплитудные – формируются при взаимодействии электрического разряда и анализируемого газа. На рис. 1 приведена схема аналитических измерений с использованием спектрофотометрического метода измерений.

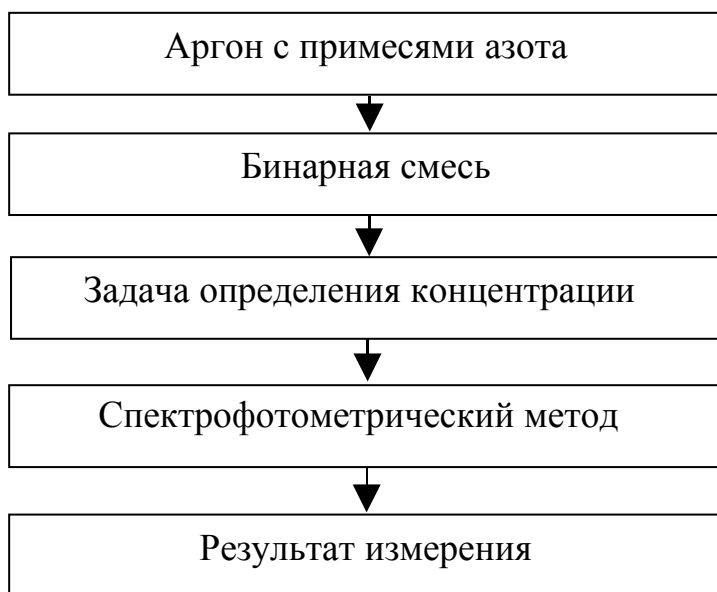


Рис. 1. Схема измерения с использованием спектрофотометрического метода

При выполнении аналитических измерений на достоверность результатов влияют мешающие факторы, обусловленные флуктуациями параметров звеньев приборов – $\Phi_{\text{п}}$, анализируемых сред – $\Phi_{\text{с}}$, условий эксплуатации – $\Phi_{\text{э}}$.

Факторы $\Phi_{\text{п}}$ формируются в схемах ПАК, содержащих звенья с параметрами a_1, a_2, \dots, a_i . Для спектрофотометрических приборов – это источник излучения; оптическая схема; разрядный промежуток, в котором происходит возбуждение электрическим разрядом излучения газа; узкополосный интерференционный фильтр; фотоумножитель; измерительное устройство. Схемы содержат общие для газоанализаторов и специфические для метода звенья с параметрами a'_1, a'_2, \dots, a'_j . К ним относятся: источник питания с сетевым фильтром, индикаторное устройство, термостат с терморегулятором, стабилизатор давления газа, постоянное пневматическое сопротивление, индикатор расхода газа. Параметры $a_1, a_2, \dots, a_i, a'_1, a'_2, \dots, a'_j$ в процессе эксплуатации при внешних и других воздействиях изменяются, например, меняется геометрическая форма контактов разрядника и их размеры, темнеют стекла разрядной камеры и светофильтров; изменяются параметры элементов электрической схемы и уменьшается чувствительность фотоумножителя; теряет упругость мембрана стабилизатора давления газа, изменяется проходное сечение постоянного пневматического сопротивления и форма входного сопла и т. д. Параметры $\Sigma a_i, a'_j$ и соответствующие погрешности являются функцией составляющих факторов $\Phi_{\text{п}}$:

$$\Phi_{\text{п}} = \Sigma f_{\text{п}}(a_1, a_2, \dots, a_i, a'_1, a'_2, \dots, a'_j)$$

Факторы $\Phi_{\text{с}}$ (неинформативные параметры среды) характеризуются примесями других газов в составе аргона, механическими загрязнениями и т.д. При работе газоанализатора объемная доля неизмеряемых компонентов (кислорода, водорода, влаги) может достигать значения до 200 млн^{-1} , а в анализируемом газе возможно наличие механических примесей до 2 мг/м^3 с размером частиц до 40 мкм . Эти параметры и возникающие погрешности являются функцией составляющих факторов $\Phi_{\text{с}}$:

$$\Phi_{\text{с}} = \Sigma f_{\text{с}}(c_1, c_2, \dots, c_m, c'_1, c'_2, \dots, c'_n)$$

Факторы $\Phi_{\text{э}}$ – температура, давление, влажность, механические воздействия с параметрами b_1, b_2, \dots, b_k . Параметры внешних эксплуатационных условий b'_1, b'_2, \dots, b'_p при производственных измерениях могут значительно изменяться, воздействовать на другие. Газоанализатор должен сохранять работоспособность при воздействии внешних переменных однородных электрических полей напряженностью до 50 кВ/м и внешних магнитных переменных полей напряженностью до 400 А/м . Параметры b_k, b'_p и соответствующие погрешности являются функцией составляющих факторов $\Phi_{\text{э}}$:

$$\Phi_{\text{э}} = \Sigma f_{\text{э}}(b_1, b_2, \dots, b_k, b'_1, b'_2, \dots, b'_p)$$

В общем случае результаты измерений формируются при влиянии всех мешающих факторов $\Phi_{\text{п}}$, $\Phi_{\text{с}}$ и $\Phi_{\text{э}}$, при этом возникают аддитивные и мультипликативные погрешности. Для повышения точности и обеспечения инвариантности результатов измерений к влиянию мешающих факторов в

газоанализаторе реализовано решение на основе циклического метода коррекции (юстировки) по эталонному значению измеряемой величины с использованием ПГС по ТУ 6-16-2956-92.

При циклическом методе юстировки на вход газоанализатора подается известное входное калибровочное значение измеряемой величины, проводится юстировка, фиксируются показания прибора. Выходная величина до юстировки:

$$y_x = x(K + \Delta K) + \delta = xK + x\Delta K + \delta$$

где x – входная величина;
 $K, \Delta K$ – передаточный коэффициент и его изменение;
 xK – результат измерения;
 $x\Delta K, \delta$ – мультипликативная и аддитивная погрешности, соответственно.

В режиме юстировки на вход газоанализатора подается юстировочное значение измеряемой величины z_0 , тогда выходной параметр прибора:

$$y_z = z_0(K + \Delta K_z) + \delta_z + \Delta_z = z_0K + z_0\Delta K_z + \delta_z + \Delta_z$$

где z_0K – результат измерения;
 $z_0\Delta K_z, \delta_z$ – мультипликативная и аддитивная погрешности;
 Δ_z – погрешность воспроизведения юстировочного значения измеряемой величины z_0 .

Погрешность измерения выходной величины:

$$\Delta_y = y_z - z_0K = z_0\Delta K_z + \delta_z + \Delta_z$$

При известных z_0, K точное значение выходной величины:

$$y = y_x - \Delta_y = xK + (x - z_0)\Delta K + (\delta - \delta_z) + \Delta_z$$

Компенсация $\delta_z, \Delta K_z$ повышает точность измерения при $\delta = \delta_z, \Delta K = \Delta K_z$. Это возможно при постоянстве K и стабилизации других параметров в цикле юстировки при подаче z_0 . Для компенсации $\delta_z, \Delta K_z$ на вход газоанализатора целесообразно подавать два значения: $z_0 = 0, z_0 = z_s$. После юстировки при подаче измеряемой величины x (юстировочной z_0) $\Delta_z \rightarrow 0$, и выходная величина:

$$y = x(z_0)K + \Delta_z$$

Условие обеспечения инвариантности до уровня допустимой погрешности Δ имеет вид:

$$(x - z_0)\Delta K + (\delta - \delta_z) + \Delta_z \leq |\Delta|$$

Задача обеспечения данной инвариантности сводится к определению интервалов между режимами юстировки и измерений. В этом случае реализуется пространственно-временное разделение: информативный и юстировочный сигнал формируются в одном канале со сдвигом во времени.

В рассматриваемом спектрофотометрическом методе для измерения концентрации азота в аргоне используется разряд в термостатированном потоке анализируемого газа при атмосферном давлении с применением источника возбуждения с высоковольтными импульсами напряжения.

Принцип работы эмиссионного спектрофотометрического метода измерения основан на измерении интенсивности излучения молекулярной полосы азота, возбуждаемого электрическим разрядом в анализируемом газе. При стабильных условиях разряда интенсивность излучения пропорциональна объемной доле азота.

На рис. 2 показана конструкция датчика.

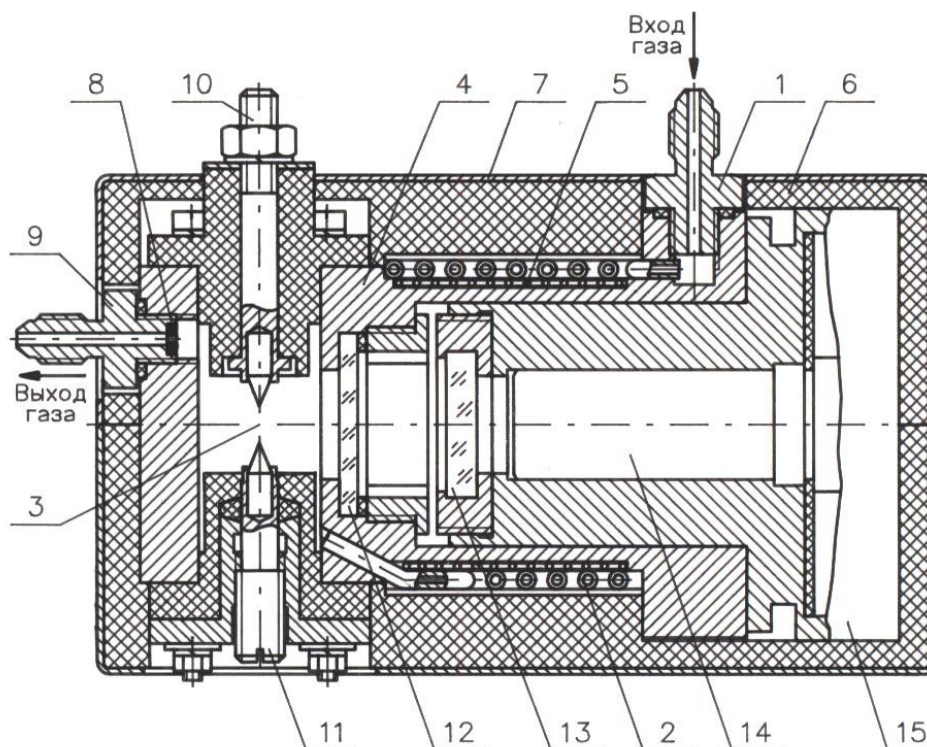


Рис. 2. Конструкция датчика

Анализируемый газ с примесями азота через штуцер ВХОД ГАЗА 1 по трубке теплообменника 2 поступает в разрядную камеру 3. Для создания и поддержания стабильного разряда все элементы газовой схемы термостатированы. В состав термостата входят: корпус 4, изготовленный из материала, обладающего высокой теплопроводностью и большой теплоемкостью (например, из меди), на внешней поверхности которого равномерно через изолирующую прокладку размещен нагревательный элемент 5, из материала имеющего большое удельное сопротивление (например, из нихрома). Теплоизоляция термостата обеспечивается оболочкой 6, изготовленную из материала с малым коэффициентом теплопроводности (например, из пенополиуретана), а для уменьшения теплоотдачи от термостата в окружающую среду предусмотрен кожух 7 из тонкого листового материала, одновременно выполняющего функцию конструктивного элемента датчика.

Стабильный расход анализируемого газа через разрядную камеру обеспечивается постоянным пневматическим сопротивлением 8, которое представляет собой рубиновый часовой камень, завальцованный в штуцер 9 ВЫХОД ГАЗА. Через этот штуцер анализируемый газ свободно сбрасывается в атмосферу, чем обеспечивается равенство давлений в разрядной камере и в окружающей среде.

Разряд возникает в разрядной камере при подаче высоковольтного импульсного напряжения питания от внешнего источника на изолированный 10 и неизолированный 11 электроды. Для возможности регулирования разрядного промежутка неизолированный электрод сделан подвижным.

Оптическое излучение разряда через окно из кварцевого стекла 12 поступает на стеклянный светофильтр 13. Выделение излучения молекулярной полосы азота 357,6 нм из общего излучения разряда производится узкополосным интерференционным фильтром $\lambda_{\max}=(358\pm 3)$ нм и $\Delta\lambda_{0,5}<6$ нм.

Фотометрирование излучения, прошедшего через фильтр, производится при помощи катодного фотоэлектронного усилителя 14, управления которым осуществляется электронной схемой 15.

Газовая схема газоанализатора приведена на рис. 3.

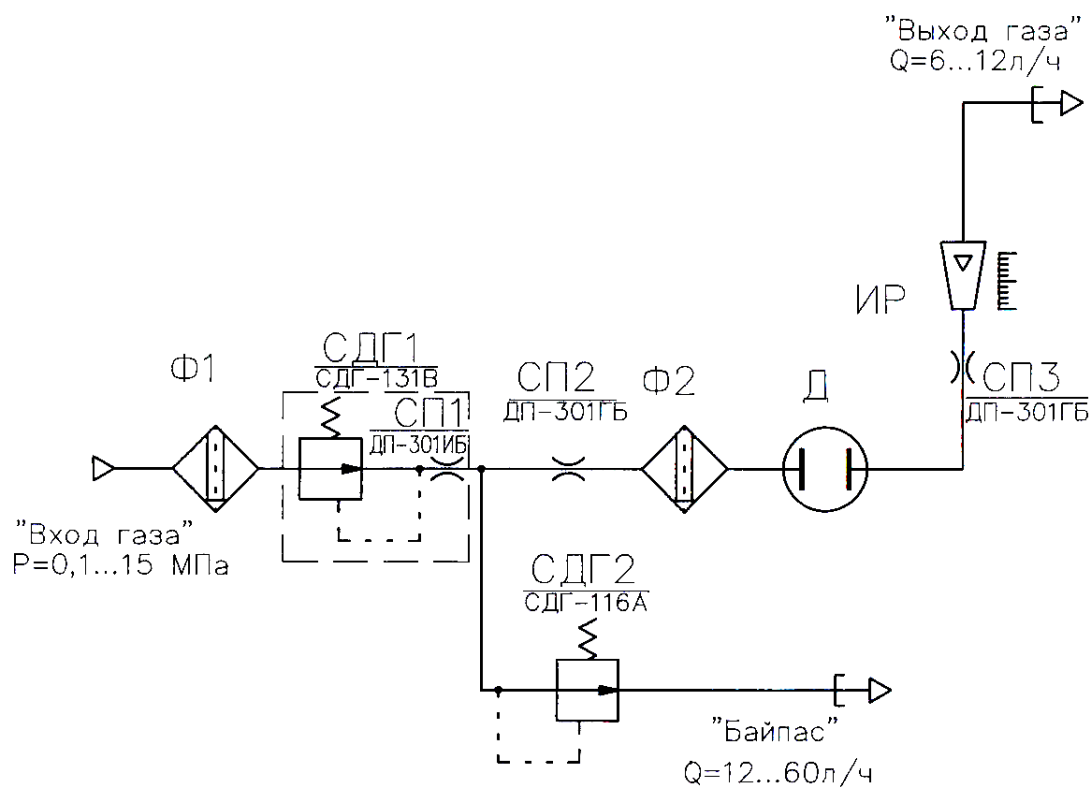


Рис. 3. Газовая схема газоанализатора

Аргон под избыточным давлением 0,1...15 МПа подается к штуцеру “ВХОД ГАЗА” и последовательно проходит фильтр тонкой очистки Ф1, стабилизатор давления СДГ1, постоянное сопротивление СП1. Далее часть потока проходит через стабилизатор СДГ2 на штуцер “БАЙПАС”. Анализируемая часть потока проходит последовательно через постоянное сопротивление СП2, маслоотделительный фильтр Ф2, датчик фотоэлектронный Д, постоянное сопротивление СП3, индикатор расхода газа ИР к штуцеру “ВЫХОД ГАЗА”.

Фильтр Ф1 представляет собой корпус с полостью, в которой закреплены три слоя металлической сетки, обеспечивающие задержание мелких частиц, нарушающих нормальную работу стабилизатора СДГ-131В.

Фильтр Ф2 по конструкции аналогичен фильтру Ф1. В нем на металлической сетке закреплен специальный фильтрующий материал, улавливающий масляный туман.

Стабилизатор давления СДГ1 поддерживает давление анализируемого газа перед постоянным сопротивлением СП1. При изменении давления на входе, давление на его выходе также меняется с учетом коэффициента стабилизации.

Для точной стабилизации давления между постоянными пневматическими сопротивлениями СП1 и СП2 имеется байпасная линия, на которой расположен стабилизатор давления в линии “до себя” типа СДГ-116А. Стабилизация давления происходит путем сброса определенного количества газа в байпасную линию. Увеличивая или уменьшая с помощью СДГ1 давление газа перед сопротивлением СП1, можно увеличивать или уменьшать расход газа через байпас. При этом давление газа перед сопротивлением СП2 и расход газа через него будут постоянными. Постоянными будут давление в фотоэлектронном датчике Д и расход через него.

Постоянные пневматические сопротивления СП1, СП2 и СП3 представляют собой рубиновые часовые камни, завальцованные в резьбовую оправку. Постоянное сопротивление СП1 ввернуто в специальное резьбовое отверстие в выходном штуцере стабилизатора СДГ1, постоянное сопротивление СП2 ввернуто в резьбовое отверстие штуцера-тройника, где поток газа разветвляется на основной и байпасный, а постоянное сопротивление СП3 ввернуто в штуцер индикатора расхода.

Индикатор расхода газа состоит из:

- ротаметра, предназначенного для сигнализации о том, что анализируемый газ проходит через разрядник;
- узла электрической защиты электродов разрядника от повышенной эрозии при отсутствии расхода газа через датчик. Он состоит из оптопары и усилителя, с которого сигнал поступает на плату блока разрядника.

Для исключения влияния факторов Φ_{II} в процессе проведения юстировки необходимо:

- проверить герметичность газовой схемы прибора. Спад давления в замкнутой системе при давлении 50 кПа не должен быть более 2 кПа;
- установить расход газа через измерительную систему газоанализатора от 100 до 300 см³/мин;
- продувать газоанализатор аргоном, время продувки газовой схемы после установления неизменных показаний не должно быть менее 1 ч. Для ускорения продувки газовой схемы рекомендуется установить байпасный расход 1000 см³/мин и периодически несколько раз прекращать подачу газа в датчик до спада входного давления на 90-95%;
- установить на фотоэлектронном умножителе (ФЭУ) напряжение в пределах от 300 до 450 В.

Для исключения влияния факторов Φ_c подключение баллона с аргоном или ПГС должно осуществляться трубками из нержавеющей стали, а при проведении юстировки необходимо пользоваться краном-переключателем для подачи газа, исключая поступление воздуха в газовый тракт газоанализатора.

При проведении юстировки необходимо для уменьшения влияния факторов Φ_c соблюдать следующие условия:

- температура подаваемых газовых смесей и окружающего воздуха должна быть $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- относительная влажность окружающего воздуха не более 80%;
- атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа;
- напряжение питания $(220^{+22}_{-33})\text{В}$ частотой $(50 \pm 1)\text{Гц}$.
- Экспериментальные данные юстировки приведены в таблице. Число выборки $N=10$.

Т а б л и ц а

ПГС, N ₂ -Ar, млн ⁻¹	1,9±10%	3,2±10%	6,1±10%	7,9±10%	18±5%	51±5%	84±5%	490±5%
Результат измерения, C _{ср} , млн ⁻¹	1,77	3,31	6,67	7,69	18,20	53,40	88,28	504,6

Юстировку газоанализатора рекомендуется проводить не реже одного раза в месяц.

Газоанализатор имеет следующие характеристики:

- диапазоны измерений объемной доли азота в аргоне от 0 до 10 млн⁻¹ и от 0 до 100 млн⁻¹;
- диапазон показаний объемной доли азота в аргоне от 0 до 1000 млн⁻¹ (применяется при юстировке газоанализатора);
- пределы допускаемой основной приведенной (к наибольшему значению диапазона измерений) погрешности по показанию и выходному сигналу газоанализатора $\gamma_{ор}$ равны:
 - $\pm 20\%$ для диапазона измерений 0-10 млн⁻¹;
 - $\pm 10\%$ для диапазона измерений 0-100 млн⁻¹.
- пределы допускаемого изменения показаний прибора за 7 сут. - $0,5 \gamma_{ор}$;
- предел допускаемого времени установления показаний $T_{0,9д}$ 2 мин;
- пределы дополнительной погрешности, вызванной изменением температуры окружающей среды на каждые 10°C от плюс (20±5) °C в пределах рабочих условий применения от плюс 5 до плюс 50°C, не более $0,5 \gamma_{ор}$;
- расход газа через измерительную систему газоанализатора от 100 до 300 см³/мин.

Конструкция датчика газоанализатора защищена патентом Российской Федерации, а прибор зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 10903-02 и допущен к применению в Российской Федерации в качестве средства измерений.