

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Владимир Дмитриевич Купцов

Вадим Яковлевич Кателевский

Владимир Петрович Валюхов

**ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЕ УСТРОЙСТВА
ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ПРОЯВЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЯДЕР КОНДЕНСАЦИИ**

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2012

УДК 545.81: 623.459.44
К92

Рецензенты:

Член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Диагностика материалов и структур твердотельной электроники», директор Центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Лауреат Государственной Премии СССР

С.Г. Конников

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующая лабораторией Института Аналитического приборостроения РАН

Л.Н. Галль

Купцов В. Д. Оптико-электронные устройства газоанализаторов на основе эффекта проявления молекулярных ядер конденсации / В.Д. Купцов, В.Я. Кателевский, В.П. Валюхов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. –2012. – 142 с.

Монография посвящена рассмотрению комплексных вопросов функционирования оптико-электронных устройств в составе газоанализаторов на основе эффекта проявления молекулярных ядер конденсации (МоЯК). Технология МоЯК заключается в превращении молекул примесей в ядра конденсации молекулярного размера, последующему двухступенчатому их укрупнению в пересыщенных парах специально подобранных труднолетучих органических веществ и измерению светорассеяния полученного аэрозоля оптико-электронным нефелометром.

Монография предназначена для научных работников, инженеров, студентов старших курсов и аспирантов, специализирующихся в области проектирования оптико-электронных аэрозольных приборов, систем экологического и производственного мониторинга окружающей среды.

Ил. 62. Библиогр.: 66 назв.

© Купцов В.Д., Кателевский В.Я.,
Валюхов В.П., 2012

© СПбГПУ, 2012

ISBN 978-5-7422-3567-5

Оглавление

	стр.
Предисловие	5
Глава 1 Метод молекулярных ядер конденсации	8
1.1 Открытие и принципиальные основы метода МоЯК	8
1.2 Техника метода МоЯК	11
1.3 Предельная чувствительность к детектируемым веществам метода МоЯК	17
Глава 2 Светорассеяние аэрозольными частицами в газоанализаторах на молекулярных ядрах конденсации	22
2.1 Фотометр детектора МоЯК	22
2.2 Расчет светорассеяния аэрозольными частицами на основе теории Ми	27
Глава 3 Фоновое светорассеяние воздухом	40
3.1 Расчет светорассеяния воздухом на основе теории Релея	40
3.2 Сравнение светорассеяния аэрозольными частицами и воздухом	46
Глава 4 Чувствительность фотоприемного устройства	57
4.1 Передаточная характеристика фотоинтегратора	58
4.2 Амплитудно-частотные характеристики фотоинтегратора	61
4.3 Импульсная характеристика фотоинтегратора	62
4.4 Шумовая модель фотоинтегратора	65
4.5 Шумовые источники тока фотоинтегратора	66
4.6 Шумовой источник э.д.с. фотоинтегратора	69
4.7 Пороговая чувствительность к световому потоку ФПУ на основе фотодиода	74
4.8 Чувствительность фотоинтегратора базового детектора МоЯК	78
4.9 Пороговая чувствительность к световому потоку фотоинтегратора на основе ФЭУ	81
4.10 Сравнение пороговой чувствительности ФПУ на основе ФЭУ и фотодиода	85
Глава 5 Сравнение экспериментальных и расчетных значений оптико-электронных параметров детектора МоЯК	87

Глава 6	Программно-аппаратный блок управления, регистрации и обработки информации газоанализатора на МоЯК	92
6.1	Автоматическое управление в газоанализаторе	92
6.2	Устройство блока УРОИ и принцип его работы	98
6.3	Алгоритм работы газоанализатора	101
6.4	Блок УРОИ базового детектора универсального назначения.	103
Глава 7	Области применения газоанализаторов на МоЯК	107
7.1	Преимущества газоанализаторов на МоЯК	107
7.2	Газоанализаторы люизита «Каскад-Г» и иприта «Каскад-5»	112
7.3	Газоанализаторы на карбонилы металлов	118
7.4	Медицинская установка диагностики выдыхаемого воздуха	123
7.5	Перспективные применения газоанализаторов на МоЯК	127
Заключение		131
Литература		135

Предисловие

В последние годы назрела острая необходимость в создании приборов для анализа примесей в газе с очень высокой чувствительностью. Актуальность этой проблемы обусловлена такими факторами, как создание новых производств с возможностью высокотоксичных выбросов в атмосферу (производства по переработке и уничтожению химического оружия; карбонильные технологии получения металлических покрытий и изделий и т.д.); утечки высокотоксичных веществ при их производстве, хранении и транспортировке в результате аварий, негерметичности аппаратуры или тары, либо в результате исчерпания ресурса фильтров; возрастающая угроза химического терроризма; выбросы в атмосферу высокотоксичных веществ, например, диоксинов, ртути в результате несанкционированного сжигания бытовых и промышленных отходов.

К настоящему моменту созданы газоанализаторы на различных физических принципах. Особое место среди них занимают аэрозольные газоанализаторы на основе эффекта молекулярных ядер конденсации (МоЯК) [1]. Технология МоЯК заключается в превращении молекул примесей в ядра конденсации молекулярного размера, последующему двухступенчатому их укрупнению в пересыщенных в парах специально подобранных труднолетучих органических веществ до стандартного размера 0.25 мкм и измерению светорассеяния полученного аэрозоля.

В первой главе монографии рассмотрен принцип и потенциальные возможности метода МоЯК. Превращение отдельной молекулы примеси в аэрозольную частицу определяет чрезвычайно высокую чувствительность метода МоЯК.

Предел обнаружения целевого компонента газоанализатора, иначе именуемый чувствительностью к детектируемому веществу, во многом определяется конструкцией оптико-электронных устройств аэрозольного

газоанализатора. Наиболее важным среди таких устройств является аэрозольный нефелометр, в котором измеряется светорассеяние аэрозольными частицами на фоне светорассеяния воздухом в фотометрируемом объеме. В монографии во второй главе проведен теоретический расчет рассеяния света аэрозольными частицами на основе теории светорассеяния Ми, позволяющей вести расчеты для частиц, размеры которых сравнимы с длиной оптического излучения.

В третьей главе монографии изучено светорассеяние воздухом на основе теории Релея, пригодной для расчетов на молекулярном уровне. Показано, что светорассеяние воздуха в весьма незначительном фотометрируемом объеме нефелометра сравнимо со светорассеянием всего одной аэрозольной частицей.

Четвертая глава посвящена расчету пороговой чувствительности к оптическому потоку фотоприемного устройства интегрирующего типа, регистрирующего светорассеяние в камере нефелометра. Применение фотоэлектронного умножителя совместно с интегрирующим усилителем позволяет достигнуть предела обнаружения целевого компонента газоанализатора на уровне спонтанной нуклеации ядрообразования, а не предельной чувствительности оптико-электронной системы. Проведенные экспериментальные измерения (глава 5) полностью подтвердили использованные в теоретических расчетах модели.

В шестой главе рассмотрена микропроцессорная система управления, регистрации и обработки информации (УРОИ) газоанализатора на МоЯК. Система УРОИ обеспечивает стабилизацию рабочих режимов функциональных узлов газоанализатора и осуществляет автоматическое управление блоками в соответствии с алгоритмом работы газоанализатора.

На основе исследования, представленного в монографии, разработаны малогабаритный аэрозольный фотометр (МАФ), микропроцессорный блок

управления, регистрации и обработки информации, позволившие создать высокочувствительные газоанализаторы на основе эффекта проявления МоЯК на различные вредные вещества.

В ОАО «ЭНПО «НЕОРГАНИКА» в сотрудничестве с Санкт-Петербургским государственным политехническим университетом (СПбГПУ) создан ряд газоанализаторов на основе эффекта МоЯК различного функционального назначения. Среди них серийные изделия «Каскад-Г» и «Каскад-5» на отравляющие вещества иприт и люизит, опытные образцы газоанализаторов карбониллов металлов, взрывчатых веществ, выдыхаемого воздуха для диагностики заболеваний, течеискателя теплообменников ядерных реакторов, контроля средств индивидуальной защиты органов дыхания. Области применения, основные характеристики и преимущества разработанных газоанализаторов приведены в главе 7.

Таким образом, исследование, проведенное в монографии, легло в основу создаваемых высокочувствительных приборов газового анализа, имеющих перспективу в различных областях науки, техники и медицины.

В исследование и внедрение метода МоЯК большой вклад внесли Р.А. Кянджециан, Е.Н. Рыбин, С.Н. Соловьев, С.В. Демин, А.Ф. Чумаченко, Д.А. Коныжев.

Глава 1. Метод молекулярных ядер конденсации

1.1 Открытие и принципиальные основы метода МоЯК

Пионерские работы по созданию детекторов химических соединений на базе превращения газовых примесей в ядра конденсации и затем укрупнения ядер в аэрозольные частицы в пересыщенном паре рабочих веществ появились практически одновременно в СССР (Я.И. Коган [2]) и в США (B. Vonnegut, W. Van Luik [3]). Работы получили дальнейшее развитие: в США на фирме GENERAL ELECTRIC, позже ENVIRONMENT / ONE corporation и в СССР – в основном в ОАО «ЭНПО «НЕОРГАНИКА» (г. Электросталь). Подходы к проблеме американских и российских ученых с самого начала различались как в выборе способа создания пересыщенного пара (соответственно адиабатическое расширение насыщенного пара и турбулентное смешение горячего потока, несущего насыщенный пар рабочего вещества, с холодным потоком, несущим ядра конденсации), так и в выборе рабочего вещества (соответственно вода или низшие алифатические спирты и труднолетучие органические вещества)

Явление образования аэрозольных частиц из отдельных активных молекул в среде пересыщенного пара труднолетучих органических веществ с большим молекулярным весом впервые описал Я.И. Коган в 1965 году [4].

На основе этого явления был разработан метод определения ультрамалых концентраций примесей в газах [5], названный автором методом молекулярных ядер конденсации (МоЯК). Описана регистрация МоЯК из молекул карбониллов металлов [4, 6 - 9], атомов свинца Pb^{211} (полученных в потоке газа при распаде актинона Rn^{219}) [10], из молекул металлоорганических соединений [9], кремнийорганических соединений [11], а также широкого круга неорганических и органических соединений [12,13] в том числе – минеральных кислот [14], SO_2 и H_2S [15], озона [16].

Механизм конденсации пересыщенного пара на МоЯК обсуждался в работах [6, 9, 17]. Чрезвычайно высокая чувствительность детектора МоЯК обусловлена высокой чувствительностью примененного нефелометрического метода регистрации аэрозоля [18], а также соблюдением условий, обеспечивающих достаточно высокую вероятность образования аэрозольной частицы на молекулярном ядре [6,17]. В работе [6] на базе формул классической теории нуклеации в пересыщенном паре сформулированы требования к свойствам ядер конденсации и конденсирующегося на них вещества, обеспечивающим возможность наблюдения эффекта МоЯК:

1. Ядро конденсации должно за счет специфических взаимодействий с молекулами конденсирующегося вещества, названного автором проявляющим веществом или проявителем, (донорно-акцепторных, дипольных и т.д.) прочно удерживать некоторое число g^0 молекул проявителя.

Наблюдение эффекта МоЯК тем вероятнее, чем меньше число молекул проявителя g^* в так называемом критическом зародыше и чем ближе оно к величине g^0 . Величина g^* согласно классической теории нуклеации связана со свойствами вещества проявителя выражением:

$$g^* \approx \frac{\rho}{M} \cdot \left(\frac{T}{\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1),$$

где ρ – плотность вещества проявителя в жидком состоянии; M – молекулярная масса; T – абсолютная температура; σ – поверхностное натяжение (в критическом зародыше).

2. Отношение полезного сигнала к фону (т.е. отношение концентраций аэрозольных частиц n_u , образованных на МоЯК в результате инициированной конденсации, и n_c – образованных в результате спонтанной конденсации, определяются уравнением:

$$\frac{n_u}{n_c} \approx \frac{m}{C_0} \cdot e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}} \quad (2),$$

где m – концентрация МоЯК; C_0 – концентрация конденсирующихся молекул в насыщенном паре; $\Delta\Phi$ – уменьшение работы образования критического зародыша от присутствия МоЯК.

Согласно выражениям (1) и (2) оптимальные вещества-проявители должны обладать возможно большими значениями молекулярной массы M и поверхностного натяжения σ , малыми значениями плотности ρ и упругости насыщенного пара p_s , а также сильным специфическим сродством к веществу ядер конденсации (большая величина $\Delta\Phi$).

Работы [19,20] продолжают теоретическое исследование образования аэрозольных частиц на молекулярных ядрах конденсации. В работе [19] рассмотрен один из ключевых вопросов теории нуклеации пересыщенного пара на молекулярных ядрах конденсации, а именно, вопрос о работах образования и равновесных концентрациях кластеров. Для того, чтобы сделать возможным расчет этих величин с использованием структурных моделей кластеров, которые лучше подходят для данного случая, чем классическая капельная модель, выведено уравнение, связывающее работу переноса молекулярного ядра конденсации из газовой фазы в гомогенный кластер с изменением числа контактов между молекулами, которое происходит при этом переносе, и работами разрыва отдельных контактов.

В работе [20] представлены модельные расчеты нуклеации пересыщенного пара ди(2-этилгексил)себагината (ДЭГСа) на молекулах FeO, выполненные с использованием простейших структурных моделей кластеров. Подтвержден сделанный ранее теоретический вывод о том, что учет возможности вылета молекулярного ядра конденсации (МоЯК) из кластера слабо влияет на результаты расчета нуклеации на МоЯК. Установлено, что большую роль в нуклеации ДЭГСа на молекулах FeO

играет взаимодействие электрических зарядов молекулы FeO и эфирных групп молекулы ДЭГСа. Выявлено важное значение прочности контакта МоЯК с первой молекулой конденсата. Прочность этого контакта оказывает значительное влияние, как на коэффициент превращения МоЯК в аэрозольные частицы, так и на характер зависимости этой величины от фона спонтанной конденсации.

В ряду органических соединений величины ρ и σ изменяются в небольших пределах, так что главными факторами при выборе проявителей должны быть большая молекулярная масса, низкая летучесть и потенциальная способность образовывать комплекс с предполагаемым молекулярным ядром. Полученные в лаборатории методов и аппаратуры контроля ОАО «ЭНПО «Неорганика» экспериментальные результаты в общем (особенно в части малой летучести и способности к образованию комплексов) подтверждают этот вывод. Например, лучшим проявителем МоЯК из атомов свинца является весьма труднолетучая дипиколиновая кислота, которая применяется в аналитической химии при определении свинца [10], а хорошим проявителем молекул сильных минеральных кислот является труднолетучий триэтанолламин, образующий с кислотами соли аммония [14].

1.2 Техника метода МоЯК

Сущность метода МоЯК заключается в ряде последовательных воздействий на непрерывный поток газа, содержащий подлежащие определению примеси [17]. Можно выделить следующие стадии процесса образования аэрозольных частиц из молекул примеси:

1. Конвертирование молекул примеси в МоЯК.

Свойствами МоЯК обладают, как правило, молекулы либо чрезвычайно трудно летучих веществ (типа окислов металлов, кремния и

т.д.), либо координационно-ненасыщенные частицы, например $\text{Cr}(\text{CO})_5$, SiCl_4 [17, 18]. Молекулы большинства обычных газовых примесей такими свойствами не обладают. Для превращения их в МоЯК применяют различные физико-химические воздействия: УФ-облучение [17, 18], действие химических реагентов (в том числе гомогенные [21] и гетерогенные [16] реакции), высокой температуры [11], электрического разряда [22] и т.д.

2. Активация МоЯК.

В некоторых специальных случаях для получения наивысшей чувствительности поток газа с ядрами конденсации перед их проявлением (см. ниже) подвергают воздействию паров веществ – «активаторов», например щавелевой кислоты. Несколько молекул таких веществ равновесно присоединяются к ядрам конденсации (полученным, например, из гексакарбониллов Cr, Mo, W), увеличивая вероятность их дальнейшего превращения в аэрозольные частицы на несколько порядков [23].

3. Проявление МоЯК – воздействие на МоЯК пересыщенных паров так называемого проявителя (весьма труднолетучего органического вещества, способного специфически взаимодействовать с МоЯК), приводящее к образованию необратимо растущих зародышей аэрозольных частиц ($\bar{r} \approx 20 \text{ нм}$).

4. Дополнительное укрупнение зародышей в пересыщенном паре диизобутилфталата с образованием частиц *монодисперсного* аэрозоля с радиусом $\sim 0,25 \text{ мкм}$ для удобства последующих оптических измерений светорассеяния аэрозоля.

5. Измерение светорассеяния полученного аэрозоля фотоэлектрическим нефелометром. Сигнал нефелометра пропорционален концентрации определяемой примеси на входе в детектор (при работе с

детектором МоЯК концентрацию примеси удобно выражать в виде числа молекул примеси m в объеме 1 см^3); тогда в уравнении (3), связывающем концентрацию m с фототоком J большинство констант будут безразмерными:

$$J = n \cdot j = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot m \cdot j \quad (3)$$

где J – фототок нефелометра; n – счетная концентрация аэрозоля, полученного на МоЯК, см^{-3} ; j – фототок светорассеяния аэрозоля с концентрацией 1 см^{-3} ; a_1 – выход реакции конвертирования; a_2 – так называемый коэффициент доставки МоЯК в зону проявления*; a_3 – так называемый истинный коэффициент проявления, равный вероятности образования аэрозольной частицы на МоЯК, достигшем зоны проявления.

В зависимости от способа конверсии примеси в молекулярные ядра конденсации и природы вещества – проявителя, детектор МоЯК позволяет определять индивидуальные соединения и группу соединений.

Чувствительность и избирательность детектора МоЯК определяется условиями реализации первых трех стадий процесса детектирования; на 4 ^{ой} стадии требуется обеспечить лишь достаточную величину размера частиц монодисперсного аэрозоля ($r \geq 0,2 \text{ мкм}$), а на пятой – достаточную чувствительность фотоприемника и мощность источника света.

Ключевыми и специфическими элементами детектора МоЯК (в которых реализуется третья и четвертая стадия процесса детектирования) являются конденсационные устройства (КУСТ), где в непрерывном потоке газа, содержащем МоЯК, образуется пересыщенный пар проявляющего (укрупняющего) вещества. Пересыщение создается путем турбулентного [24, 25] или ламинарного [26] смешения малого потока, несущего

* Часть МоЯК необратимо прилипает к стенкам коммуникаций между конвертором и проявляющим прибором, в результате чего в зону проявления попадают не все образовавшиеся в конверторе МоЯК, а только некоторая их доля, равная a_2 .

насыщенный при высокой температуре пар проявляющего (укрупняющего) вещества, с холодным потоком, содержащим МоЯК. Другой способ создания пересыщения – термодиффузия паров проявителя (укрупнителя) от нагретой поверхности, покрытой проявляющим (укрупняющим) веществом к охлаждаемой поверхности [27, 28].

В качестве примера, на рисунке 1 представлен процесс конверсии молекул металлоорганического соединения (карбонила никеля – NiCO_4) в аэрозольные частицы, состоящий из 5-ти этапов: конвертирования, активации, проявление, укрупнение и измерение светорассеяния. В кружочках, связанных с приборами красными стрелками, условно изображены в соответствующих масштабах образующиеся частицы и происходящие процессы. Красным, синим и белым кружочками соответственно изображены атомы никеля, кислорода и углерода.

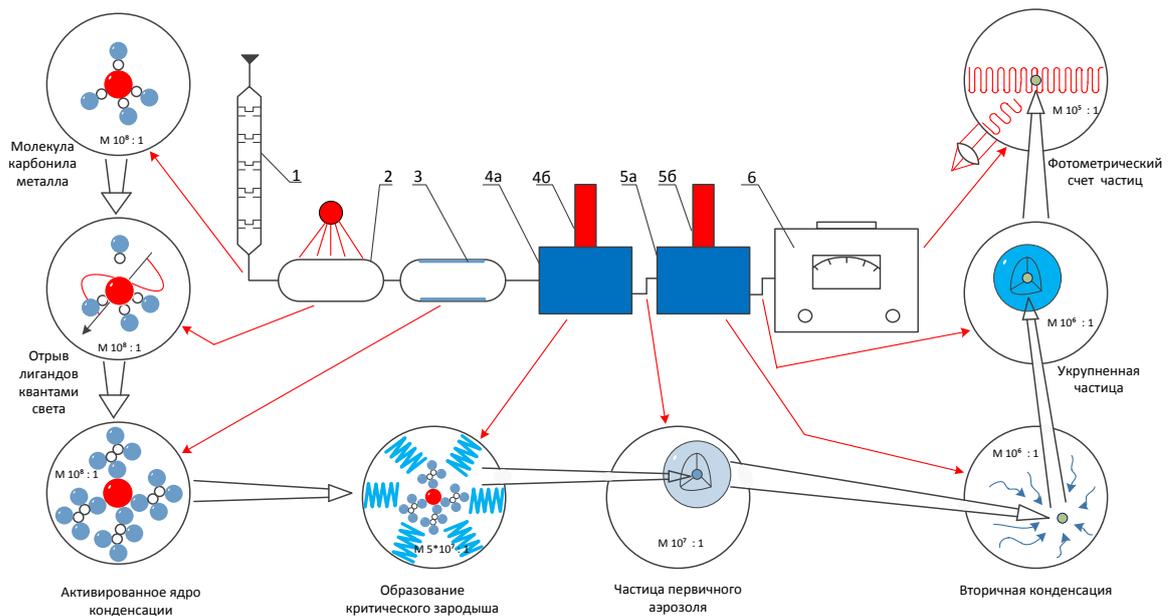


Рис. 1. Схема проявления молекулярных ядер конденсации.

1 – газохроматографическая колонка; 2 – конвертер для получения ядер конденсации из молекул примеси (на рисунке конкретно изображен фотоконвертер); 3 – устройство для активации ядер конденсации; 4 – проявляющее конденсационное устройство смешительного типа (4а – смеситель; 4б – испаритель проявляющего вещества); 5 – укрупняющее конденсационное устройство (5а – смеситель; 5б – испаритель укрупняющего вещества); 6 – аэрозольный фотометр.

1. Этап конвертирования. Молекулы детектируемого вещества, переносимые потоком газа-носителя (воздуха), накапливаются в газохроматографической колонке 1 и поступают в конвертер 2. В результате нагрева или облучения ультрафиолетовым светом образуются радикалы, содержащие атом металла. Далее радикалы окисляются кислородом воздуха с целью образования оксида металла. Молекулы оксидов металла, как правило, хорошо выполняют роль МоЯК.

2. Активация молекулярных ядер конденсации происходит в активаторе 3.

3. Проявление МоЯК осуществляется в конденсационном устройстве (КУСТ). «Проявляющую» способность обнаруживают пары аминокислот, карбоновых кислот, аминов и сложных эфиров. Результатом данного этапа является образование необратимо растущих зародышей аэрозольных частиц с радиусом около 20 нм (первичного аэрозоля). Конденсационное устройство состоит из термостатированных испарительной (4а) и смесительной (4б) частей. В испарительной части, снабжённой нагревателем, на пористом носителе размещается вещество – проявитель. Малый вспомогательный поток газа пропускается через испарительную часть нагревателя и насыщается в ней парами проявителя при температуре термостатирования. Этот малый поток попадает в смесительную часть, где смешивается с основным потоком газа, несущим конвертированные молекулы примеси. Смесительная часть термостатируется при температуре, близкой к комнатной. При смешивании двух разнотемпературных потоков возникает пересыщение пара проявителя. Требуемая степень пересыщения задаётся разностью температур испарительной и смесительной частей. Проявление является ключевой стадией всего процесса детектирования МоЯК, в значительной степени определяющей чувствительность и избирательность детектора.

4. Укрупнение частиц первичного аэрозоля осуществляется в пересыщенном паре диизобутилфталата в приборах КУСТ 5, аналогичных используемым при проявлении. Укрупнение необходимо для увеличения светорассеяния аэрозольных частиц перед их регистрацией нефелометрическим методом.

5. Измерение светорассеяния полученного аэрозоля производится нефелометрическим методом. Для этого внутреннюю полость нефелометра 6 через отверстие освещают лампой или лазером и измеряют рассеянный оптический сигнал под некоторым углом к падающему свету. Фототок фотоприемного устройства нефелометра 6 пропорционален счетной концентрации аэрозоля и, в конечном счете, - концентрации молекул примеси на входе в детектор.

Результатом воздействий на молекулу детектируемого вещества является то, что размер частиц полученного аэрозоля примерно в 1000 раз превышает размер исходной молекулы. Соответственно отражающая способность частицы аэрозоля к падающему свету увеличивается в $\sim 10^{14} \div 10^{16}$ раз и частица аэрозоля, в центре которой находится молекула детектируемого вещества, эффективно обнаруживается по светорассеянию.

Чрезвычайно высокая чувствительность детектора МоЯК обусловлена высокой чувствительностью примененного нефелометрического метода регистрации аэрозоля [11], а также соблюдением условий, обеспечивающих достаточно высокую вероятность образования аэрозольной частицы на молекулярном ядре [7, 9 - 10].

1.3 Предельная чувствительность к детектируемым веществам метода МоЯК

Детектор МоЯК по принципу детектирования (превращение газовых примесей в аэрозоль и последующее измерение концентрации полученного аэрозоля) относится к аэрозольным газоанализаторам [29]. Его принципиальное отличие от других аэрозольных газоанализаторов заключается в том, что в детекторе МоЯК каждая аэрозольная частица образуется из одной молекулы примеси, тогда как в других приборах требуется коагуляция нескольких молекул. Следствием этого является уникальная чувствительность детектора МоЯК и большой диапазон линейности отклика. Оценим относительную чувствительность различных аэрозольных детекторов в зависимости от числа молекул в регистрируемых частицах. Заметим, что если детектор регистрирует частицы, содержащие i молекул, то он должен регистрировать и все частицы, содержащие более i молекул.

Допустим, что во всех типах аэрозольных газоанализаторов первичным актом конверсии является образование молекулярного пара некоего вещества, например, окисла металла, (из которого в результате коагуляции образуются ядра конденсации) с концентрацией $m_0 \text{ см}^{-3}$.

На рисунке 2 представлены результаты расчета по теории коагуляции [30] числа образовавшихся в 1 см^3 за 1 с^* агрегатов, содержащих i и более первичных частиц ($\sum m_k$). Для каждого значения i построены кривые $\sum_{k \geq i} m_k = f(m_0)$ (номера кривых соответствуют величине i). Расчеты сделаны в предположении, что молекулярная масса первичных частиц (мономера) равна 100; сумма радиусов коагулирующих частиц равна $8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Нефелометрический метод позволяет измерять счетные концентрации

* Обычный порядок времени коагуляции в аэрозольных детекторах.

аэрозоля вплоть до 1 см^{-3} , что соответствует на рисунке нулевому значению по шкале ординат. Пересечение кривых с осью абсцисс даст соотношение пределов детектирования аэрозольных методов в зависимости от минимального числа молекул i в ядре конденсации, регистрируемом детектором.

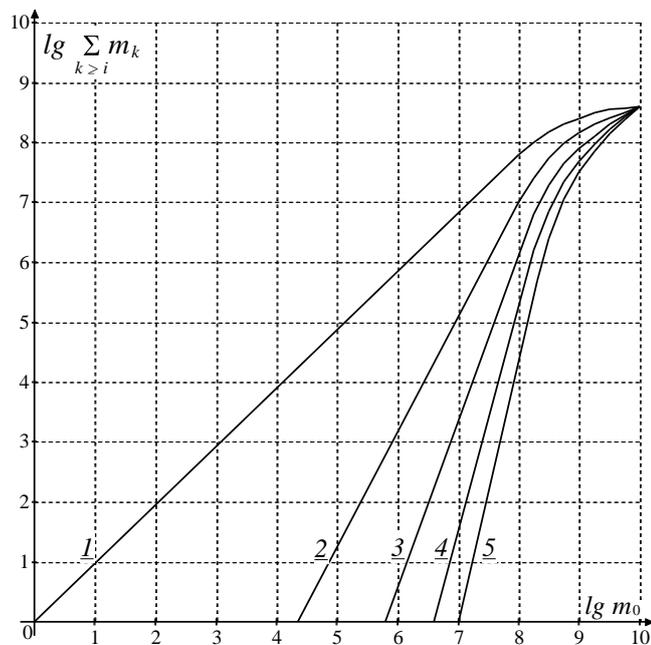


Рис. 2. Зависимость концентрации $\sum m_k$ агрегатов от концентрации первичных частиц m_0 .

Из рисунка видно, что для значений i , равных 1, 2, 3, 4 и 5, относительные значения пределов обнаружения соответственно составят 1; 21000; 57000; 350000 и 850000.

Зависимость сигнала от концентрации молекул m_0 для метода МоЯК линейна в диапазоне 7 порядков, тогда как приборы, регистрирующие ядра конденсации из 5 молекул, могут служить лишь газосигнализаторами, срабатывающими при $m_0 \geq 10^7$.

Теоретический предел детектирования в методе МоЯК можно оценить по формуле (3), которую удобно переписать в виде

$$n = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot m, \quad \text{или} \quad n_{\min} = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot m_{\min},$$

где n_{\min} – минимально измеримая счетная концентрация проявленных МоЯК, $см^{-3}$;

m_{\min} – минимально измеримая счетная концентрация молекул примеси, $см^{-3}$.

Для регистрации МоЯК необходимы столь высокие пересыщения проявляющего вещества, что в оптимальном режиме проявлению МоЯК способствует наличие фона спонтанной конденсации $n_{cn} \approx 100 \text{ см}^{-3}$. Кроме того, определенный фон $n_{фон}$ генерирует конвертор: в случае регистрации карбониллов с фотоконверсией (ртутные лампы среднего давления с фильтром из раствора тиомочевины)

$$n_{фон} + n_{cn} \approx 300 \text{ см}^{-3}$$

Амплитуда колебаний суммарного фона $\delta \cdot (n_{фон} + n_{cn})$ обычно не превышает 5 % от средней величины фона:

$$\delta \cdot (n_{фон} + n_{cn}) \approx 15 \text{ см}^{-3}$$

Приняв обычный для хроматографии критерий предела измерения (двойное превышение амплитуды колебаний фона), имеем

$$n_{\min} = 2\delta \cdot (n_{фон} + n_{cn}) = 30 = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot m_{\min} \quad (6)$$

Коэффициенты a_1 , a_2 , a_3 доступны экспериментальному определению. Так, для фотоконверсии карбониллов при достаточной мощности источника УФ-света $a_1 \geq 0,5$. Коэффициент проявления a_3 для оптимальных проявителей МоЯК в случае применения активации близок к единице. Наконец, коэффициент доставки a_2 можно сделать более 0,1. Тогда имеем:

$$0,5 \cdot 0,1 \cdot m_{\min} = 30 \text{ см}^{-3} \quad \text{или} \quad m_{\min} = 6 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3}$$

В одном $см^3$ газа при нормальных условиях содержится $2,69 \cdot 10^{19}$

молекул, тогда минимально измеримая концентрация примеси $C_{мин}$ в мольных долях определится формулой:

$$C_{мин} = \frac{6 \cdot 10^2}{2,69 \cdot 10^{19}} \approx 2 \cdot 10^{-17} \quad (7)$$

Для примеси с молекулярным весом $M = 100$ г/моль значению $C_{мин}$ $2 \cdot 10^{-17}$ мольной доли соответствует значение весовой концентрации $\sim 10^{-13}$ мг/л.

Подобная или близкая чувствительность действительно достигается при определении в чистом сухом воздухе некоторых карбониллов металлов (пентакарбонила железа, тетракарбонила никеля и биядерных карбониллов железа и марганца). Пределы обнаружения в чистом газе-носителе других классов химических соединений (мг/дм³), полученные на лабораторных установках [13,18], приведены ниже (в скобках после их названия) в порядке уменьшения чувствительности: металлоорганические (до 10^{-12}), галогениды элементов III и IV групп Периодической системы, кремний- и оловоорганические соединения (до 10^{-10}), ртуть, фторированные β-дикетонаты металлов, сильные минеральные кислоты, алкилнитриты и нитроалканы (до 10^{-9}), фосфорорганические и галогенорганические соединения, хлор, диоксид серы, муравьиная кислота, полинитроарены (до 10^{-8}), алкиламины, гидразины, гуанидины, оксиды азота, озон, сероводород, меркаптаны (до 10^{-7}), углеводороды (10^{-6}), аммиак ($3 \cdot 10^{-6}$).

Таким образом, чувствительность детектора МоЯК к карбонилам металлов и металлоорганическим соединениям является уникальной, превосходящей чувствительность ближайших конкурентов на много десятичных порядков [13,18]. Существенное (по сравнению с теоретическим пределом 10^{-13} мг/л) снижение чувствительности для других классов может объясняться как низким коэффициентом проявления a_3 (определение минеральных кислот) так и большим фоном конвертора

(определение галогенорганических соединений), либо сочетанием этих двух факторов (фосфорорганические соединения). Следует отметить, что строгие доказательства наличия эффекта проявления МоЯК (т.е. того факта, что каждая частица аэрозоля образуется в конечном итоге из одной молекулы примеси) получены лишь для карбониллов металлов [3, 6] и атомов свинца [10]. В остальных случаях термины «Метод МоЯК» и «детектор МоЯК» применяются с определенной долей условности. Подразумевается, что применяется та же техника (конверторы, конденсационные устройства) и те же или подобные детектирующие вещества – проявители и укрупнители, что и в случаях, когда эффект проявления МоЯК доказан.

Детектор МоЯК позволяет использовать в качестве газа-носителя воздух, что дает ему определенное преимущество по сравнению с такими высокочувствительными хроматографическими детекторами, как электрозахватный или фотоионизационный даже в тех случаях, когда нет превосходства в чувствительности.

Что касается избирательности детектора МоЯК, то в зависимости от способа конверсии примеси в МоЯК и природы вещества – проявителя она может изменяться от абсолютной (определение озона по реакции восстановления окиси ртути при $20^{\circ}C$ [16]) до групповой (в пересыщенном паре триэтанолamina хорошо проявляются сильные минеральные кислоты: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и т.д. и плохо проявляются, например, МоЯК из карбониллов металлов [14]).

Глава 2. Светорассеяние аэрозольными частицами в газоанализаторах на молекулярных ядрах конденсации

Как указывалось в предыдущей главе, в основе метода МоЯК лежит ряд физико-химических воздействий на непрерывный поток газа-носителя с определяемыми примесями, в результате которых размер частиц полученного аэрозоля примерно в 1000 раз превышает размер исходной молекулы [31]. Рассеивающая способность частицы аэрозоля к падающему свету увеличивается в $\sim 10^{14} \div 10^{16}$ раз и частица аэрозоля, в центре которой находится молекула детектируемого вещества, эффективно обнаруживается по светорассеянию в фотометре.

2.1 Фотометр детектора МоЯК

Разработанная конструкция фотометра газоанализатора на МоЯК представлена на рисунке 3. Фотометр выполнен по нефелометрической схеме, то есть в нем измеряется рассеянное оптическое излучение под углами, отличными от нулевого значения. Поток газа-носителя (воздуха) с аэрозольными частицами поступает в камеру нефелометра через верхнее сопло 8, освещается световым потоком от излучателя (лазера, светодиода или лампы накаливания) через тубус 9. Рассеянное излучение попадает на коллимирующую линзу 12, распространяется по световоду 13 и детектируется фотоприемным устройством (ФПУ), расположенным под углом 40° по отношению к падающему свету. Для защиты от попадания на детектор паразитных засветок от достаточно мощного источника света, фотоприемное устройство расположено в длинном тубусе 11, а напротив излучателя и фотоприемного устройства расположены ловушки 4 со светопоглотителями 5. Фотометрируемый объем внутри камеры фотометра составляет $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, что представляет собой значительную величину по

сравнению с фотометрами существующих спектроанализаторов [32]. Выходной сигнал фотоприемного устройства фотометра - ток, изменяющийся пропорционально световому потоку в пределах от $1 \cdot 10^{-15}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ А. В фотометре на выходе ФПУ интегрирующего типа формируется электрический сигнал, пропорциональный концентрации детектируемого вещества.

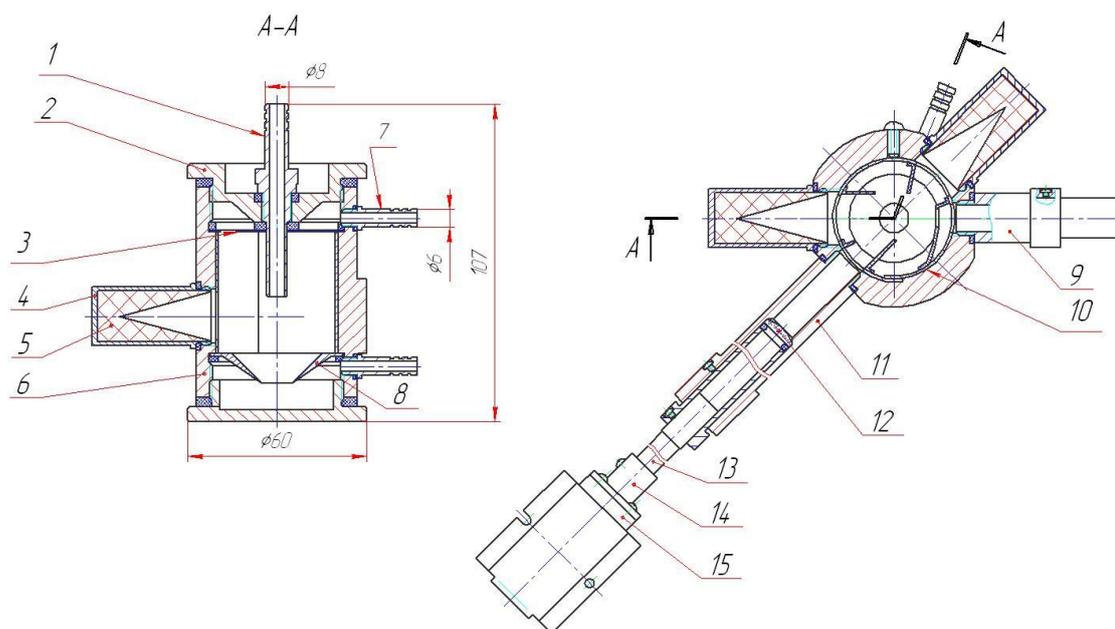


Рис. 3. Малогабаритный аэрозольный фотометр.

- 1- сопло; 2- гайка; 3- сетка; 4- ловушка; 5-светопоглотитель; 6- корпус;
 7- штуцер; 8- конус; 9- тубус; 10- шторка; 11- тубус ФПУ; 12- линза;
 13- световод; 14- соединитель; 15- фотоприемное устройство

Концентрация молекул аэрозоля связана с фототоком $J = n \cdot j$, где J - фототок нефелометра, n - счетная концентрация (число частиц в единице объёма) аэрозольных частиц, полученных на ядрах конденсации, $см^{-3}$, j - фототок светорассеяния аэрозольных частиц с концентрацией $1 см^{-3}$. В свою очередь счетная концентрация частиц аэрозоля n связана со счетной концентрацией молекул примесей m через коэффициент потерь $A = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3$, где A - безразмерный коэффициент, численно равный доле

всех молекул примеси, превращённых в аэрозольные частицы (или общий коэффициент проявления), a_1 - выход реакции конвертирования, a_2 - коэффициент доставки молекулярных ядер конденсации в зону проявления, a_3 - истинный коэффициент проявления, равный вероятности образования аэрозольной частицы на ядре конденсации, достигшем зоны проявления. Таким образом, минимальная измеряемая счетная концентрация проявленных ядер конденсации n_{\min} , $см^{-3}$ связана с минимальной измеряемой счетной концентрацией молекул примеси m_{\min} , $см^{-3}$ соотношением $n_{\min} = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot m_{\min}$. Достижимые значения коэффициентов $a_1 \geq 0.5$, $a_2 \approx 0.1$, $a_3 \approx 1$.

Для регистрации МоЯК необходимы столь высокие пересыщения проявляющего вещества, что при оптимальном режиме проявления МоЯК возникает фон спонтанной нуклеации n_{cn} . Процессы образования частиц аэрозоля в пересыщенном паре в результате спонтанной нуклеации (фон) и инициированной нуклеации на ядрах конденсации имеют схожий характер и связаны с преодолением энергетического барьера. Скорость обоих процессов возрастает с ростом пересыщения, при этом максимальной величине отношения сигнала (т.е. концентрации аэрозольных частиц, выросших на ядрах конденсации) к фону (т.е. концентрации спонтанно образовавшихся аэрозольных частиц) соответствует некий оптимальный уровень пересыщения и фона спонтанной нуклеации. В работе [33] показано, что $n_{\min} \leq 6 \cdot 10^2$ $см^{-3}$, а минимальная массовая концентрация примеси составляет $\sim 10^{-13}$ $мг/л$, что существенно превосходит чувствительность всех известных хроматографических детекторов.

В работе [2] исследования конденсационного укрупнения аэрозольных частиц выявили количественные закономерности этого процесса. Установлено, что радиус r_0 укрупненных частиц не зависит от

радиуса r_{ucx} исходных частиц аэрозоля при $r_{ucx} \ll r_0$ и не зависит от их счетной концентрации n , пока масса пара в частичном объеме $1/n$ много больше массы укрупненной частицы, то есть выполняется соотношение $n \ll 3C/4\pi r_0^3 \gamma$, где C - весовая концентрация конденсирующегося пара, γ - удельный вес конденсата вещества укрупнителя. Следовательно, все частицы укрупненного аэрозоля имеют одинаковый размер, сохраняющийся постоянным ($r_0 = const$) в широком интервале значений r_{ucx} и n частиц исходного аэрозоля.

Аэрозольные частицы в газоанализаторах на молекулярных ядрах конденсации образуются в конденсационных устройствах за счет обрастания молекулы детектируемого вещества молекулами так называемого вещества проявителя (укрупнителя). В качестве проявляющих веществ используются сложные эфиры, карбоновые кислоты, амины, аминокислоты и другие органические соединения с активными функциональными группами. Хорошими укрупняющими свойствами обладает диизобутилфталат ($C_{16}H_{22}O_4$ - диизобутиловый эфир фталевой кислоты). Аэрозольные частицы диизобутилфталата имеют вещественный показатель преломления $N_1 = 1.49$ [34], что и учитывается при расчете светорассеивающих свойств аэрозоля в детекторе МоЯК. Кроме диизобутилфталата укрупняющие свойства проявляют ди(2-этилгексил)себацинат (ДЭГС) и триэтаноламин, однако они имеют меньший показатель преломления ($N_1 = 1.45$ и $N_1 = 1.4$ [34] соответственно) и рассеивают свет в меньшей степени, чем диизобутилфталат.

В газоанализаторах, основанных на методе МоЯК, радиусы рассеивающих частиц диизобутилфталата имеют малый разброс и составляют 0.25 мкм, что сопоставимо с длиной волны оптического излучения. Поэтому применима теория Ми, рассматривающая рассеяние

света на сферических частицах, размеры которых сравнимы с длиной световой волны λ [35]. Частицы дисперсной системы рассеивают свет некогерентно, то есть независимо друг от друга. Экспериментально доказано, что для некогерентного рассеяния света достаточно, чтобы расстояние между центрами частиц равнялось 3-4 радиусам [36]. В газоанализаторах на МоЯК это условие выполняется с большим запасом и интерференцией между рассеянным на соседних частицах светом можно пренебречь.

Рассеяние света происходит при взаимодействии электромагнитных волн с электронами рассеивающего вещества. Падающие волны вызывают периодические колебания в системе электронов, испускающих вторичные волны, которые и составляют рассеянное излучение. В него входят также дифрагированная, преломленная и отраженная составляющие, имеющие большое значение при рассеянии света макроскопическими частицами. Для расчета рассеянного излучения Релей рассмотрел модель, в которой электроны заменены на линейные осциллирующие диполи или группы диполей. Теория Релея применима только к частицам, размер которых много меньше длины волны падающего света. Теория Ми, основанная на теории электромагнитного поля, представляет собой строгое решение задачи рассеяния электромагнитных волн и не имеет ограничений на радиус рассеивающих частиц по сравнению с длиной волны оптического излучения.

2.2 Расчет светорассеяния аэрозольными частицами на основе теории Ми

Рассмотрим задачу Ми - задачу рассеяния плоской электромагнитной волны на однородном шаре (рисунок 4) [37,38]. Применительно к аэрозольным частицам газоанализатора на МойК шар будем считать диэлектрическим.

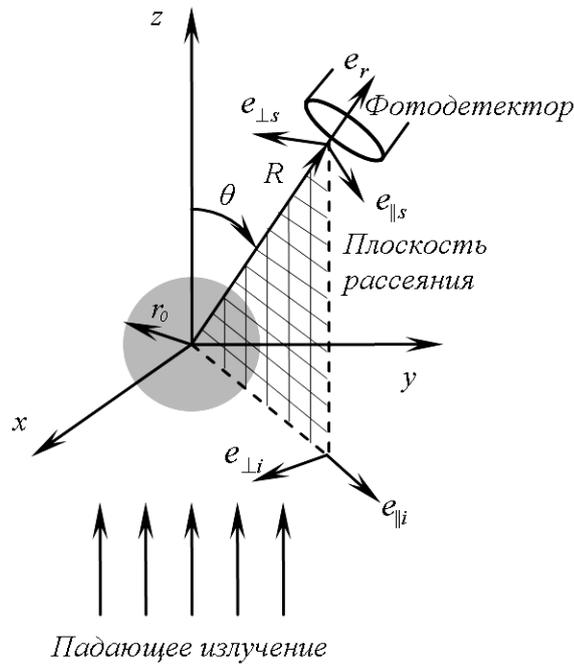


Рис. 4. Рассеяние света на однородном шаре

Амплитуды падающего и рассеянного полей в дальней зоне связаны соотношениями $\begin{pmatrix} E_{||s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(R-z)}}{-ikR} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{||i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix}$, где k - волновой вектор, S_1 и S_2 - элементы амплитудной матрицы рассеяния, индекс i - определяет падающую волну, индекс s - рассеянную.

Если падающий свет полностью поляризован в направлении, параллельном плоскости рассеяния, то интенсивность рассеянного света имеет вид $I_s = \frac{1}{k^2 R^2} \cdot |S_2|^2 \cdot I_i$, рассеянный свет при этом тоже оказывается полностью поляризованным параллельно этой плоскости рассеяния.

Если падающий свет поляризован перпендикулярно плоскости рассеяния, то $I_s = \frac{1}{k^2 R^2} \cdot |S_1|^2 \cdot I_i$, рассеянный свет также поляризован перпендикулярно плоскости рассеяния. Если падающий свет неполяризован, то $I_s = \frac{1}{k^2 R^2} \cdot \frac{1}{2} \cdot (|S_1|^2 + |S_2|^2) \cdot I_i$. Введем обозначение $S_{11} = \frac{1}{2} \cdot (|S_1|^2 + |S_2|^2)$ - элемент S_{11} матрицы рассеяния отдельной частицы. Матрица рассеяния $|S_{ij}|$ представляет собой матрицу размером 4×4 и через нее осуществляется связь параметров Стокса для падающего и рассеянного света.

Значения элементов амплитудной матрицы рассеяния S_1 и S_2 для однородного шара были рассчитаны Ми:

$$S_1 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} \cdot (a_n \pi_n + b_n \tau_n); \quad (8)$$

$$S_2 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} \cdot (a_n \tau_n + b_n \pi_n),$$

где a_n, b_n - коэффициенты рассеянного поля (коэффициенты Ми); π_n, τ_n - угловые коэффициенты рассеяния. Коэффициенты рассеянного поля принимают значения:

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [xj_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [mxj_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mxj_n(mx)]'}, \quad (9)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx) [xj_n(x)]' - \mu j_n(x) [mxj_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [xh_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mxj_n(mx)]'},$$

где штрих означает дифференцирование по аргументу, стоящему в круглых скобках, а через x и m обозначены соответственно параметр дифракции

$$x = kr_0 = \frac{2\pi \cdot N \cdot r_0}{\lambda} \quad (10)$$

и относительный показатель преломления $m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N}$, N_1 и N - показатели преломления частицы и среды соответственно. В выражении введены общепринятые обозначения: λ - длина волны рассеиваемого света; j_n - сферическая функция Бесселя порядка n ; h_n^1 - сферическая функция Ганкеля порядка n . Формулы позволяют учесть не только рассеяние, но и поглощение света микрочастицами. Для этого следует рассматривать m как комплексный показатель преломления относительно окружающей среды [37].

Угловые коэффициенты рассеяния представляют собой функции

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta} \quad \text{и} \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta}, \quad (11)$$

где P_n^1 - присоединенные функции Лежандра первого рода. Значения угловых коэффициентов рассеяния вычисляются с помощью рекуррентных формул:

$$\pi_n = \frac{2n-1}{n-1} \cdot \cos \theta \cdot \pi_{n-1} - \frac{n}{n-1} \cdot \pi_{n-2} \quad (12)$$

$$\tau_n = n \cos \theta \cdot \pi_n - (n+1) \cdot \pi_{n-1}$$

Начальные значения для вычисления по рекуррентной схеме следующие: $\pi_0 = 0$, $\pi_1 = 1$, $\pi_2 = 3 \cos \theta$; $\tau_0 = 0$, $\tau_1 = \cos \theta$, $\tau_2 = 3 \cos 2\theta$ [39]. На рисунке 5 показаны полярные кривые π_n и τ_n для $n=1 \div 5$. Обе функции изображены в одном масштабе.

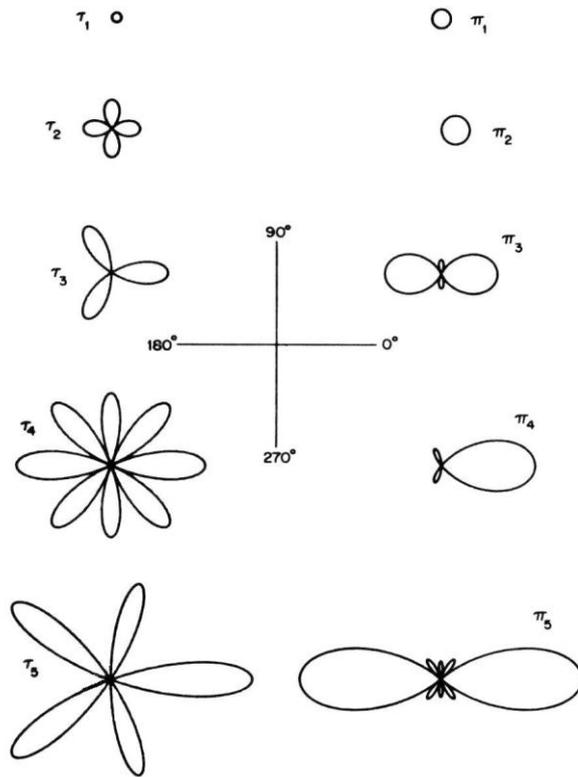


Рис. 5. Полярные кривые для первых пяти угловых функций [37].

Функции принимают как положительные, так и отрицательные значения. Так, например, τ_2 положительна в интервале углов от 0 до 45° , отрицательна от 45 до 135° и положительна от 135 до 180° . С ростом n число лепестков растет, и в результате лепестков в направлении вперед становится все уже.

Число членов, требуемых для достижения нужной точности при расчетах по теории Ми, может оказаться чрезвычайно большим. Приведенные выше формы записи коэффициентов рассеянного поля a_n и b_n не являются самой подходящей для расчетов.

Коэффициенты ряда рассеяния можно упростить, введя функции Риккати - Бесселя: $\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$, $\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$. Если принять, что магнитная проницаемость частицы и окружающей среды одна и та же, то

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)} \quad (13)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)}$$

При m , стремящемся к единице, a_n и b_n стремятся к нулю.

Дальнейшие упрощения [37] связаны с введением логарифмической производной $D_n(\rho) = \frac{d}{d\rho} \ln \psi_n(\rho)$. В результате

выражения для коэффициентов ряда рассеяния можно записать в виде

$$a_n = \frac{[D_n(mx)/m + n/x]\psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{[D_n(mx)/m + n/x]\xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)} \quad (14)$$

$$b_n = \frac{[mD_n(mx) + n/x]\psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{[mD_n(mx) + n/x]\xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)}$$

где использованы рекуррентные соотношения

$$\psi_n'(x) = \psi_{n-1}(x) - \frac{n\psi_n(x)}{x} \quad (15)$$

$$\xi_n'(x) = \xi_{n-1}(x) - \frac{n\xi_n(x)}{x}$$

для исключения производных ψ_n' и ξ_n' . Полученные соотношения представляют собой одну из многих возможных форм записи коэффициентов ряда рассеяния, более удобную для расчетов. Логарифмическая производная удовлетворяет рекуррентному соотношению

$$D_{n-1} = \frac{n}{\rho} - \frac{1}{D_n + n/\rho}, \quad (16)$$

являющемуся следствием рекуррентных соотношений (15) для функций Риккати - Бесселя. С вычислительной точки зрения целесообразно $D_n(mx)$ вычислять по схеме обратной рекурсии, а $\xi_n(x)$ и $\psi_n(x)$ - по схеме прямой рекурсии.

Расчеты по теории Ми для аэрозольных частиц диизобутилфталата в

газоанализаторах, основанных на детектировании молекулярных ядер конденсации, были проведены в пакете MATLAB и представлены на рисунках.

На рисунке 6 представлена зависимость значения элемента S_{11} матрицы рассеяния одной частицы от длины оптического излучения при углах рассеяния 5, 20 и 40°. Именно параметр S_{11} пропорционален интенсивности рассеянного поля в случае неполяризованного источника света. Наличие пульсаций объясняется интерференцией рассеянной и падающей оптических волн.

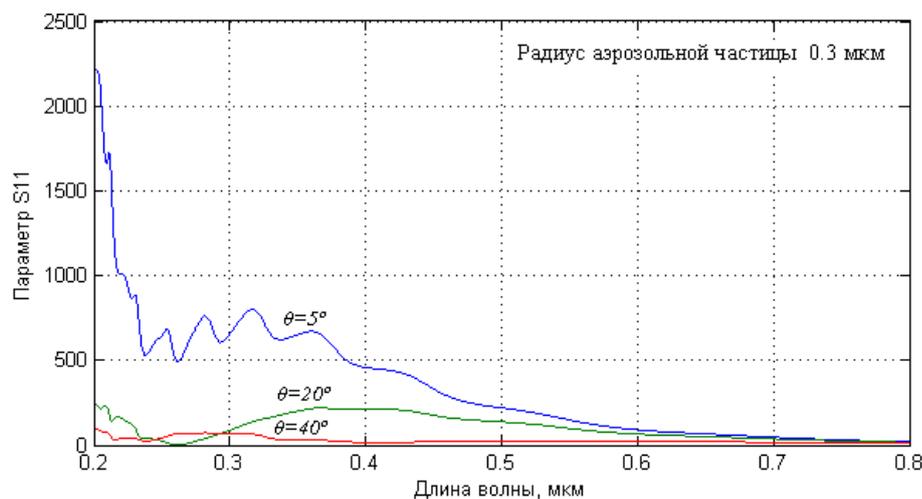


Рис. 6. Зависимость значения элемента S_{11} матрицы рассеяния от длины волны оптического излучения.

Зависимость значения элемента S_{11} матрицы рассеяния одной частицы от угла рассеяния при различных длинах волн оптического излучения представлены на рисунке 7.

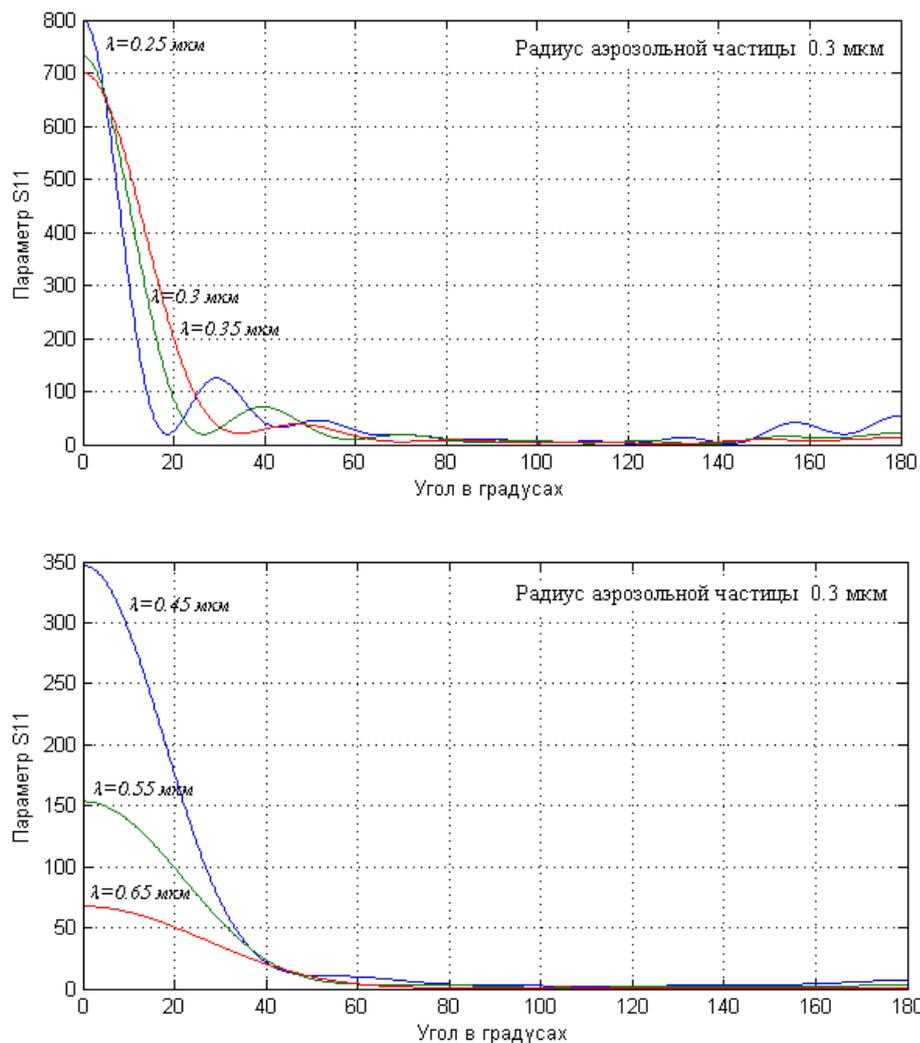


Рис. 7. Зависимость значения элемента S_{11} матрицы рассеяния одной частицы от угла рассеяния

Рассеяние света аэрозольными частицами имеет интерференционный характер, интенсивность рассеянного поля в направлении вперед примерно в 100 раз превышает ее величину в обратном направлении и убывает с увеличением длины волны оптического излучения и угла рассеяния.

Рассеянное излучение регистрируется фотодетектором, расположенным в дальней зоне на расстоянии R от частицы. Фотодетектор коллимирован по отношению к падающему свету и имеет площадь S_d (ориентированную по нормали к e_r) достаточно малую, так что интенсивность I_s почти не меняется в пределах приемника. Для

определения спектральной плотности мощности рассеянного поля, падающего на фотодетектор, необходимо провести интегрирование интенсивности I_s в телесном угле $\Omega = S_d/R^2$, под которым из центра частицы видна фоточувствительная площадка фотодетектора. Тогда спектральная плотность мощности рассеянного поля на фотодетекторе

$$P_\lambda(\lambda) = P_{0\lambda}(\lambda) \cdot \int_{\Omega} I_s(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{P_{0\lambda}(\lambda) \cdot S_{11} \cdot \lambda^2 \cdot r_d^2}{4\pi \cdot R^4}, \quad (17)$$

где $P_{0\lambda}(\lambda)$ - спектральная плотность мощности источника оптического излучения в детекторе МоЯК. Для расчетов приняты следующие значения: радиус светочувствительной площадки фотодетектора $r_d = 1$ см, расстояние до фотодетектора $R = 10$ см. Соответственно телесный угол $\Omega = 0.0314$ рад. Расчеты проводились для случая неполяризованного света, результаты представлены на рисунках 8 и 9.

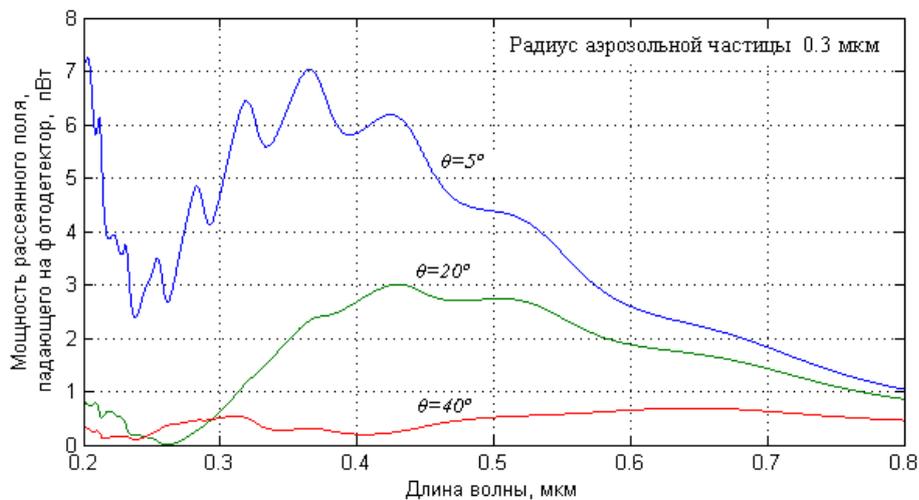


Рис. 8. Зависимость мощности рассеянного поля, падающего на фотодетектор, от длины волны.

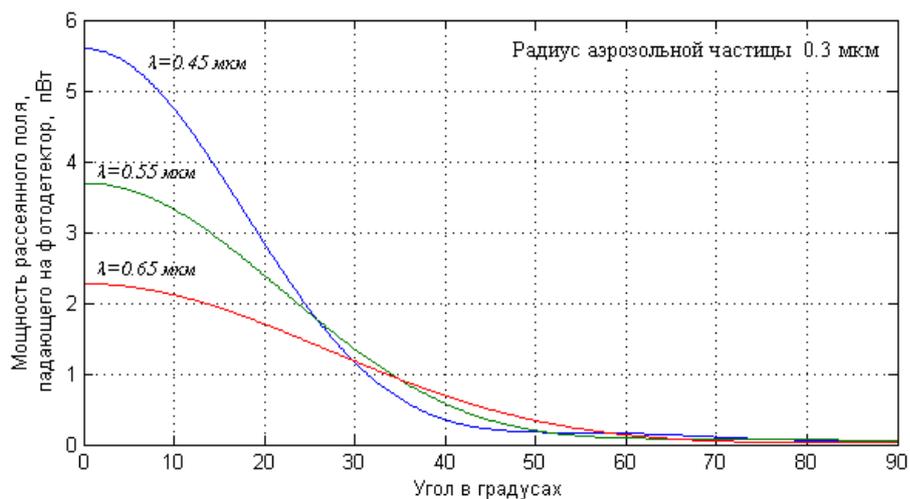


Рис. 9. Зависимость мощности рассеянного поля, падающего на фотодетектор, от угла рассеяния

Зависимость мощности рассеянного поля, падающего на фотодетектор, от длины волны и угла рассеяния представлена на рисунке 10.

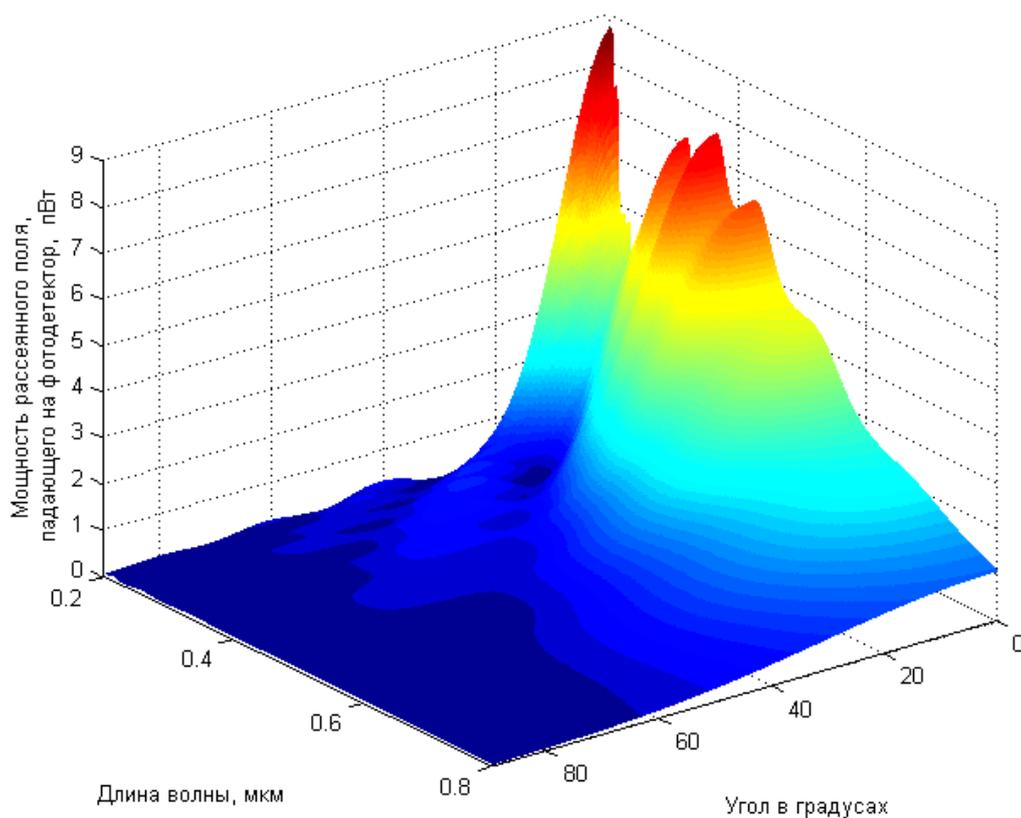


Рис. 10. Зависимость мощности рассеянного поля, падающего на фотодетектор, от длины волны и угла рассеяния.

Наилучшие результаты по чувствительности газоанализатора на МОЯК к детектируемым веществам можно получить при использовании в фотометре яркого белосветного суперлюминесцентного светодиода. Спектральная характеристика таких светодиодов имеет ярко выраженный максимум в области излучения сине-фиолетового цвета и её удается аппроксимировать полиномом 12-той степени с коэффициентами по убыванию степени λ в мкм:

$$P_{0\lambda}(\lambda) = 10^{13} \cdot (0.043745503944156 \cdot \lambda^{12} - 0.310229880083148 \cdot \lambda^{11} + 1.005239154291580 \cdot \lambda^{10} - 1.967960472618958 \cdot \lambda^9 + 2.592403236799340 \cdot \lambda^8 - 2.420757424974991 \cdot \lambda^7 + 1.643012709180685 \cdot \lambda^6 - 0.816656980141273 \cdot \lambda^5 + 0.295023132506219 \cdot \lambda^4 - 0.075542016754531 \cdot \lambda^3 + 0.013013409560701 \cdot \lambda^2 - 0.001354139506679 \cdot \lambda + 0.000064366278632) \quad (18)$$

Спектральная плотность мощности излучения одноваттного белосветного суперлюминесцентного светодиода $P_{0\lambda}(\lambda)$ представлена на рисунке 11.

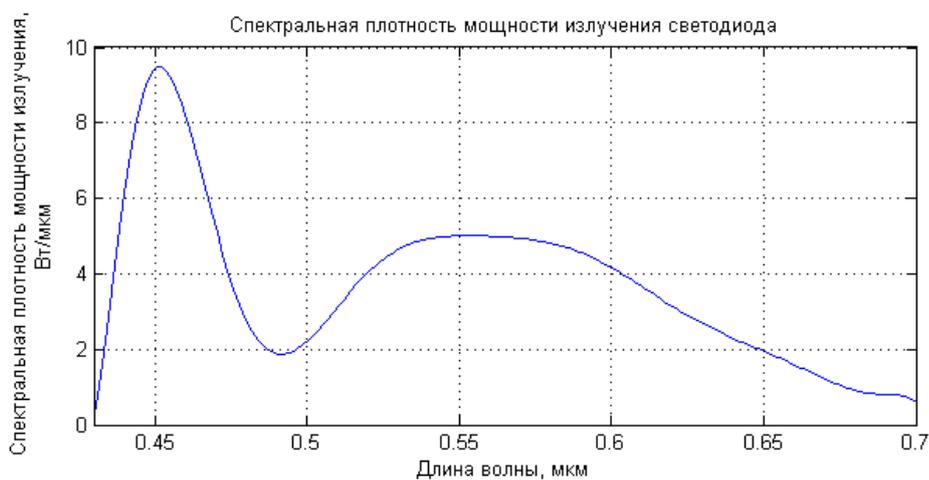


Рис. 11. Спектральная плотность мощности излучения светодиода

Спектральная плотность мощности рассеянного излучения, падающего на фотодетектор, при использовании белого светодиода $P_{\lambda}(\lambda)$ представлена на рисунке 12.

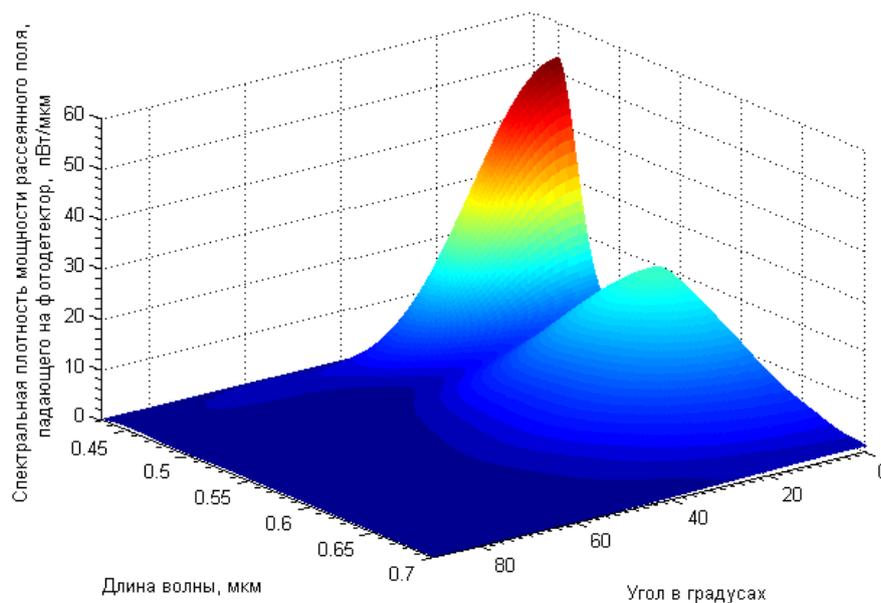


Рис. 12. Спектральная плотность мощности рассеянного излучения, падающего на фотодетектор, при использовании белого светодиода.

Окончательно, интегральную мощность, регистрируемую фотодетектором, получаем интегрированием спектральной плотности мощности рассеянного поля по длине волны оптического излучения

$$P_{\text{инт}} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{\lambda}(\lambda) d\lambda, \quad (19)$$

где $\lambda_1 = 0.43 \text{ мкм}$, $\lambda_2 = 0.7 \text{ мкм}$ – значения длин волн, в диапазоне которых действует аппроксимация спектральной характеристики белосветного суперлюминесцентного светодиода. Зависимость интегральной мощности $P_{\text{инт}}$ рассеянного излучения, регистрируемого фотодетектором с радиусом светочувствительной площадки $r_d = 1 \text{ см}$ на расстоянии $R = 10 \text{ см}$, от угла наблюдения фотодетектора (совпадает с углом рассеяния в расчетах) представлены на рисунке 13 для радиусов аэрозольных частиц 0.23, 0.3 и 0.37 мкм. Из характера зависимостей в идеале следует целесообразность изготовления фотометров в газоанализаторах на МойК с углом приема рассеянного излучения не более 10° .

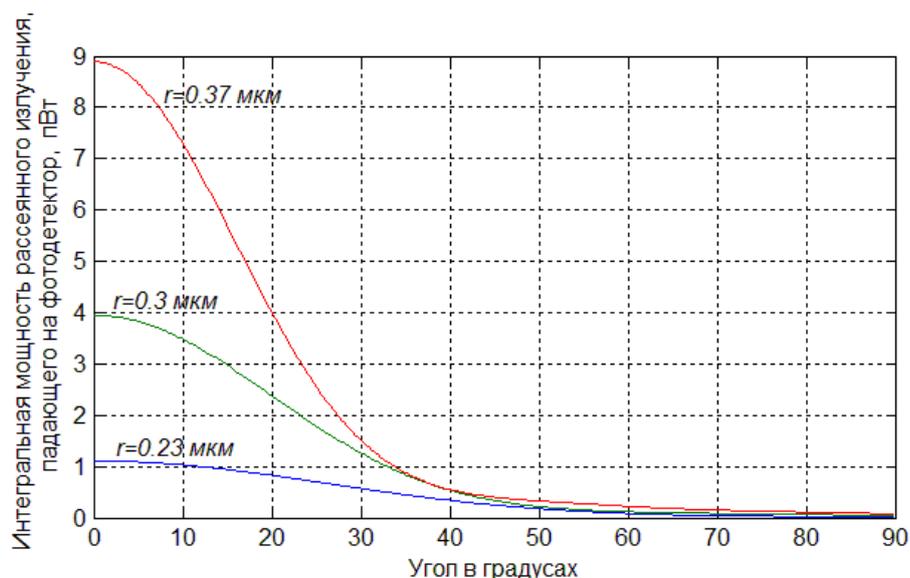


Рис. 13. Зависимость интегральной мощности рассеянного излучения, падающего на фотодетектор, от угла рассеяния.

Однако в реальности дело обстоит таким образом, что минимально измеримая фотометром концентрация аэрозольных частиц лимитируется не столько интенсивностью попадающего на ФПУ рассеянного аэрозольными частицами света, сколько отношением этой интенсивности к величине засветки ФПУ за счет релеевского рассеяния газовой компоненты аэрозоля и паразитной засветки ФПУ светом, рассеянным элементами (стенками, световыми ловушками и шторками) аэрозольной камеры фотометра. Осуществить наблюдения под углом 10° можно только с очень длиннофокусной оптикой. Поэтому компромиссным является значение угла $\theta = 40 \div 45^\circ$, что обеспечивает достаточную мощность рассеянного одной частицей света и достаточно малое значение паразитной засветки фотоприемного устройства.

Выводы:

1. В результате физико-химических воздействий на молекулы детектируемого вещества образуется моодисперсный аэрозоль с размерами частиц $0.23\text{-}0.25 \text{ мкм}$, светорассеяние одной частицы которого

имеет интерференционный немонотонный характер.

2. Интенсивность рассеянного поля в направлении вперед значительно (примерно в 100 раз) превышает величину интенсивности в обратном направлении и убывает с увеличением длины волны оптического излучения и угла светорассеивания.

3. Минимально измеримая фотометром концентрация аэрозольных частиц лимитируется интенсивностью фоновой паразитной засветки фотоприемного устройства нефелометра светом, рассеянным элементами (стенками, световыми ловушками и шторками) аэрозольной камеры фотометра. Экспериментально определено компромиссное значение угла рассеяния $\theta = 40 \div 45^\circ$, который обеспечивает достаточную мощность рассеянного одной частицей света и достаточно малое значение паразитной засветки фотоприемного устройства.

Глава 3. Фоновое светорассеяние воздухом

3.1 Расчет светорассеяния воздухом на основе теории Релея

Наряду со светорассеянием аэрозольными частицами, в фотометре нефелометрического типа детектора МоЯК происходит светорассеяние на молекулах газа-носителя, в качестве которого используется воздух. Светорассеяние воздухом в фотометрируемом объеме нефелометра определяет фон, над которым необходимо регистрировать светорассеяние аэрозольными частицами.

Рассеяние света в воздухе впервые было исследовано Релеем в 1871 году. К настоящему времени формулы Рэля уточнены и находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными по рассеянию света в атмосфере. Для расчета рассеянного излучения Релей рассмотрел модель, в которой электроны заменены на линейные осциллирующие диполи или группы диполей. Теория Релея применима только к частицам, размер которых много меньше длины волны падающего света и подходит для расчета светорассеяния воздуха в фотометрируемом объеме нефелометра. Пределы области, в которой справедлива теория Релея для видимого света, простираются от молекулярных размеров до размеров частиц $0,03 \text{ мкм}$.

Теория молекулярного рассеяния света, основоположником которой является Релей, была развита исследованиями Смолуховского, Эйнштейна и Мандельштама. Смолуховский в 1908 году выдвинул предположение о том, что светорассеяние в средах определяется флуктуациями плотности вещества. Эта плодотворная идея легла в основу статистической теории рассеяния света, развитой Эйнштейном в 1910 году. Кроме флуктуаций плотности, Эйнштейн учел также флуктуации концентрации, имеющие место в растворах. Флуктуации не только нарушают оптическую

однородность внутри вещества, но и приводят к нарушению зеркально гладкой свободной поверхности жидкости или границы раздела двух несмешивающихся жидкостей. Тепловые флуктуации противодействуют силам поверхностного натяжения, выравнивающим поверхность, и делают ее «шероховатой». В результате молекулярной «шероховатости» поверхности жидкости возникает молекулярное рассеяние света в направлениях, отличных от направления зеркального отражения возбуждающего пучка света. Мандельштам в 1913 году дал теорию явления и экспериментально обнаружил молекулярное рассеяние поверхностью жидкости [40].

С точки зрения современной статистической теории рассеяния света в газах причиной нарушения оптической однородности являются тепловые флуктуации. В газах можно пренебречь силами межмолекулярного взаимодействия, поэтому теоретическое рассеяние света предельно упрощается. Формула молекулярного рассеяния по Эйнштейну переходит для газов в формулу Релея [40].

Для сферы из диэлектрика закон Релея в случае неполяризованного света может быть записан в виде:

$$I_{air}(\theta) = \frac{9\pi^3 V^2}{2R^2 \lambda^4} \cdot \frac{(n_s^2 - 1)^2}{(n_s^2 + 2)^2} \cdot \left(\frac{6 + 3\rho_n}{6 - 7\rho_n} \right) \cdot (1 + \cos^2 \theta), \quad (20)$$

где $I_{air}(\theta)$ - интенсивность рассеянного в направлении θ света (рассчитанная на единицу интенсивности падающего света), V - объем частицы, R - расстояние от точки наблюдения до частицы, n_s - показатель преломления, ρ_n - фактор деполяризации света. Из этого закона следует, что интенсивность рассеянного света пропорциональна r^6/λ^4 [36].

Из теории следует (и подтверждено экспериментально), что свет, рассеянный частицей, состоит из двух плоскополяризованных компонент, плоскости поляризации которых взаимно перпендикулярны. Колебания

компоненты с интенсивностью i_1 перпендикулярны плоскости наблюдения, а компоненты с интенсивностью i_2 параллельны ей. Величина i_2 зависит от $\cos^2 \theta$ в выражении (20), тогда как i_1 от угла θ не зависит. При $\theta = 90^\circ$ свет полностью поляризован в перпендикулярной плоскости наблюдения [36].

По своему химическому составу воздух представляет собой механическую смесь газов, состоящую из: азота – 78,09%, кислорода – 20,95% и двуокиси углерода – 0,03%. Сумма же всех остальных газов несколько меньше 1%, к ним относятся аргон, гелий, неон, криптон, ксенон, радон, водород, закись азота, озон и водяные пары. Для определения количества молекул в фотометрируемом объеме воспользуемся известным законом Авогадро: при одинаковых давлениях и одинаковых температурах в равных объемах различных газов содержится одно и то же число молекул. В одном моле газа содержится $6,022 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро). В 1 см^3 любого газа при нормальных условиях (т.е. при $t = 0^\circ\text{C}$ и давлении $p = 101325 \text{ н/м}^2 = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм.рт.ст}$) содержится $2,687 \cdot 10^{19}$ молекул (число Лошмидта).

Определить количество молекул в объеме газа при различных температурах и давлениях возможно из следствия уравнения Менделеева-

Клапейрона: $n_0 = \frac{N_A}{V_\mu} = \frac{p \cdot N_A}{RT} = \frac{p}{kT}$, где введены общепринятые обозначения:

n_0 - число молекул, содержащихся в единице объема (1 м^3) идеального газа,

p - давление в н/м^2 ($1 \text{ Па} = 1 \text{ н/м}^2$), k - постоянная Больцмана, T -

температура, R - универсальная газовая постоянная ($R = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$),

V_μ - молярный объем, N_A - число Авогадро. В малогабаритном аэрозольном

фотометре, используемом в газоанализаторах на МоЯК, фотометрируемый

объем составляет $V_\phi = 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Таким образом, при комнатной температуре

и немного увеличенном для прокачки газа-носителя давлении ($p = 1.1$ атм), число молекул воздуха в объеме камеры фотометра:

$$n_{\phi} = n_0 \cdot V_{\phi} = \frac{pV_{\phi}}{kT} = \frac{101325 \cdot 1.1 \cdot 2 \cdot 10^{-6}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 293} = 55.13 \cdot 10^{18}.$$

Итак, в зоне фотометрического анализа находятся $n_{\phi} = 55.13 \cdot 10^{18}$ молекул воздуха, из них: 78% азот N_2 , ($0.78 \cdot 55.13 \cdot 10^{18} = 43 \cdot 10^{18}$ молекул азота); 22% кислород O_2 , ($0.22 \cdot 55.13 \cdot 10^{18} = 12.13 \cdot 10^{18}$ молекул кислорода).

Рассеянное излучение воздуха регистрируется тем же самым фотодетектором, что и рассеяние аэрозольными частицами. В малогабаритном фотометре радиус светочувствительной площадки фотодетектора составляет $r_d = 1$ см, расстояние до фотодетектора – $R = 10$ см. Для определения спектральной плотности мощности рассеянного воздухом поля, падающего на фотодетектор, необходимо провести интегрирование интенсивности $I_{air}(\theta)$ в телесном угле $\Omega = S_d/R^2$, под которым из центра фотометрируемого объема видна фоточувствительная площадка фотодетектора. Вследствие малости телесного угла интенсивность $I_{air}(\theta)$ меняется незначительно и может быть вынесена из под знака интегрирования.

Таким образом, спектральная плотность мощности рассеянного воздухом поля на фотодетекторе

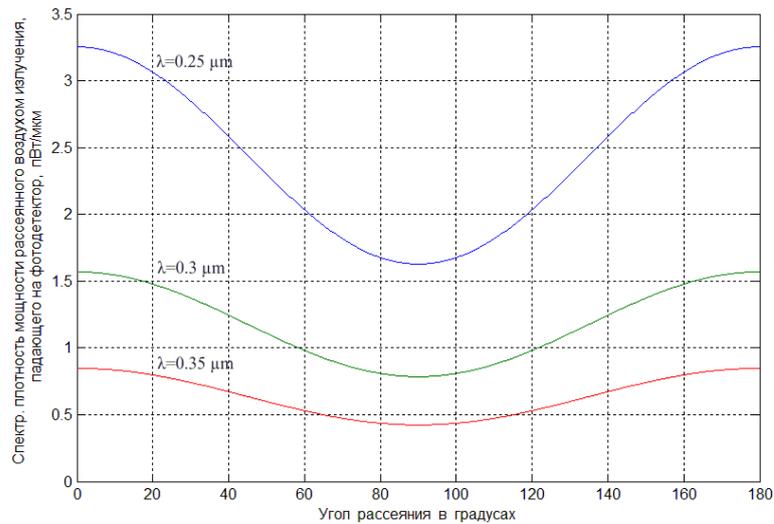
$$P_{\lambda_air}(\lambda) = P_{0\lambda}(\lambda) \cdot \int_{\Omega} I_{air}(\theta) d\Omega = P_{0\lambda}(\lambda) \cdot \frac{9\pi^3 V^2}{2R^2 \lambda^4} \cdot \frac{(n_s^2 - 1)^2}{(n_s^2 + 2)^2} \cdot \left(\frac{6 + 3\rho_n}{6 - 7\rho_n} \right) \cdot (1 + \cos^2 \theta) \cdot n_{\phi} \cdot \frac{\pi \cdot r_d^2}{R^2}, \quad (21)$$

где $P_{0\lambda}(\lambda)$, как и для аэрозольных частиц, спектральная плотность мощности источника оптического излучения в детекторе МоЯК.

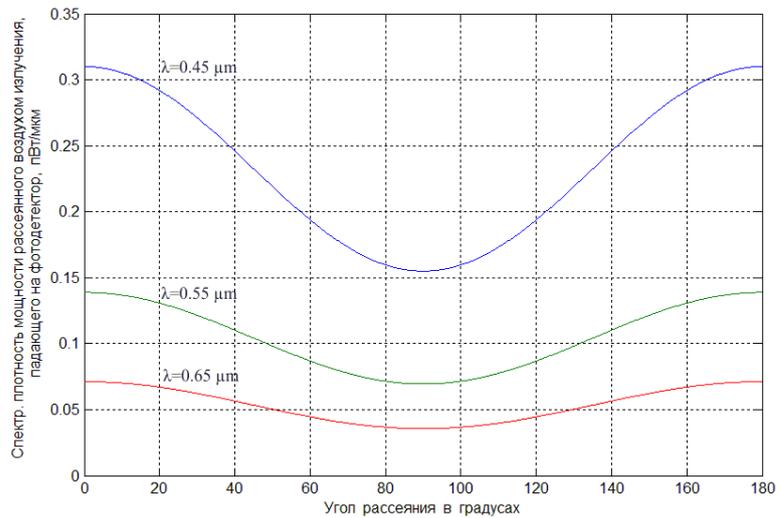
В расчетах использованы следующие параметры: радиус молекулы азота 0.185 нм [41], показатель преломления воздуха n_s 1.0002926, фактор

деполяризации света $\rho_n = 0.035$. Расчеты фоновой засветки воздуха проводились для случая падающего неполяризованного света.

На рисунке 14 представлена зависимость спектральной плотности мощности рассеянного воздухом излучения от угла рассеяния, падающего на фотодетектор, при длинах волн оптического излучения а) - 0.25, 0.3, 0.35 мкм и б) - 0.45, 0.55, 0.65 мкм.



а)



б)

Рис. 14. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного воздухом излучения, падающего на фотодетектор, от угла рассеяния при длинах волн оптического излучения а) - 0.25, 0.3, 0.35 мкм и б) - 0.45, 0.55, 0.65 мкм.

Рассеянное излучение одинаково по направлениям «вперед» и «назад», примерно в два раза меньшая мощность рассеивается в перпендикулярном направлении.

На рисунке 15 представлена зависимость спектральной плотности мощности рассеянного воздухом излучения, падающего на фотодетектор, от длины волны падающего излучения при углах рассеяния $\theta=5, 20, 40^\circ$.

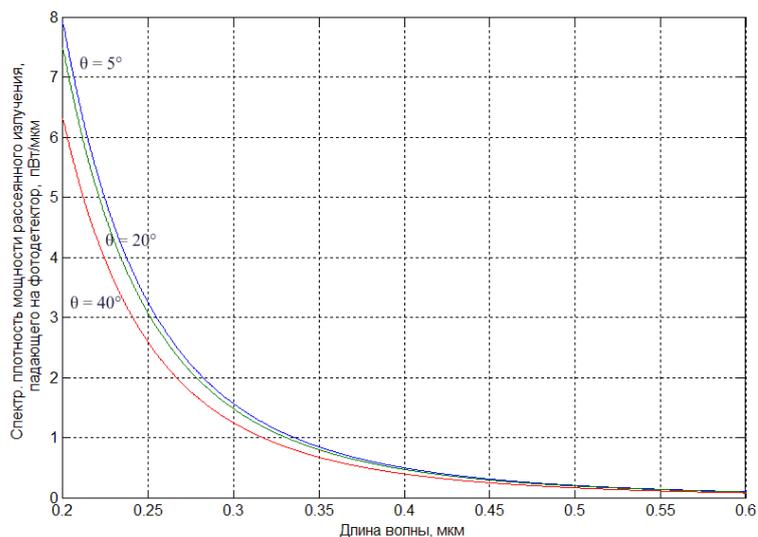


Рис. 15. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного воздухом излучения, падающего на фотодетектор, от длины волны при углах рассеяния $\theta=5, 20, 40^\circ$.

Спектральная плотность мощности рассеянного излучения, падающего на фотодетектор, резко уменьшается ($\sim 1/\lambda^4$) с увеличением длины волны оптического излучения.

На рисунке 16 представлены зависимости спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздухом, падающего на фотодетектор, от угла рассеяния и длины волны оптического излучения.

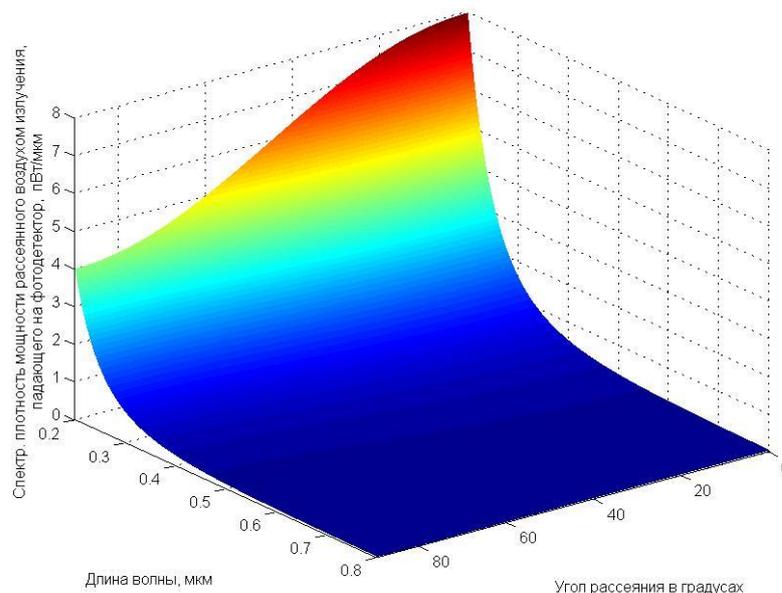


Рис. 16. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздухом, падающего на фотодетектор, от угла рассеяния и длины волны оптического излучения

В отличие от рассеяния одной аэрозольной частицей диизобутилфталата (рисунок 10), зависимость имеет монотонный характер.

3.2 Сравнение светорассеяния аэрозольными частицами и воздухом

Поскольку светорассеяние воздуха в фотометрируемом объеме представляет собой паразитную фоновую засветку, важно представлять количественное соотношение светорассеяний одной аэрозольной частицей и воздухом. Для этого на рисунках 17-22 представлены сравнительные характеристики светорассеяния аэрозольной частицей диизобутилфталата радиусом 0.23 мкм и воздухом при различных углах рассеяния и длинах волн оптического излучения.

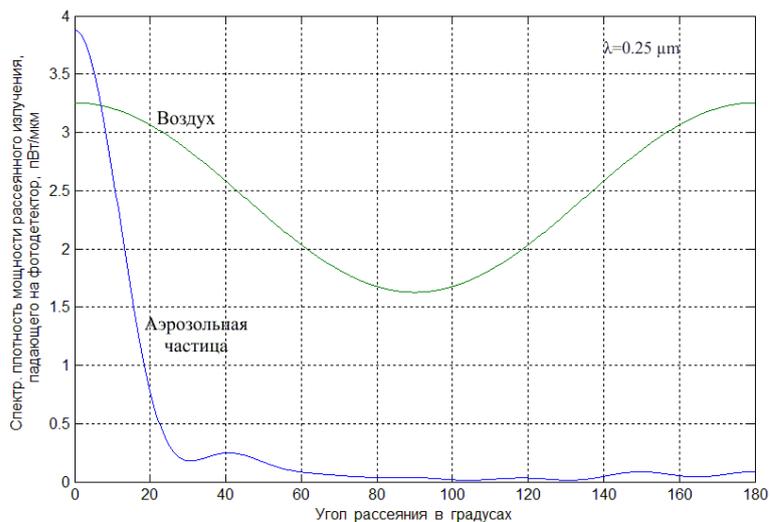


Рис. 17. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы от угла рассеяния при длине волны оптического излучения 0.25 мкм

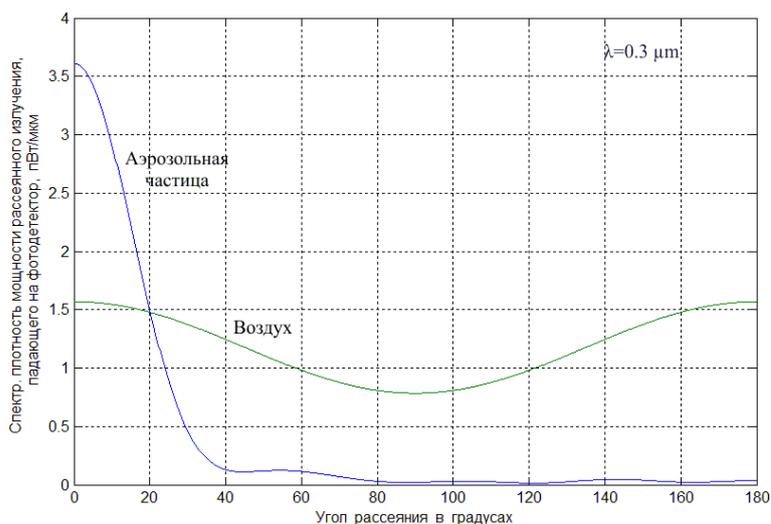


Рис. 18. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы от угла рассеяния при длине волны оптического излучения 0.3 мкм

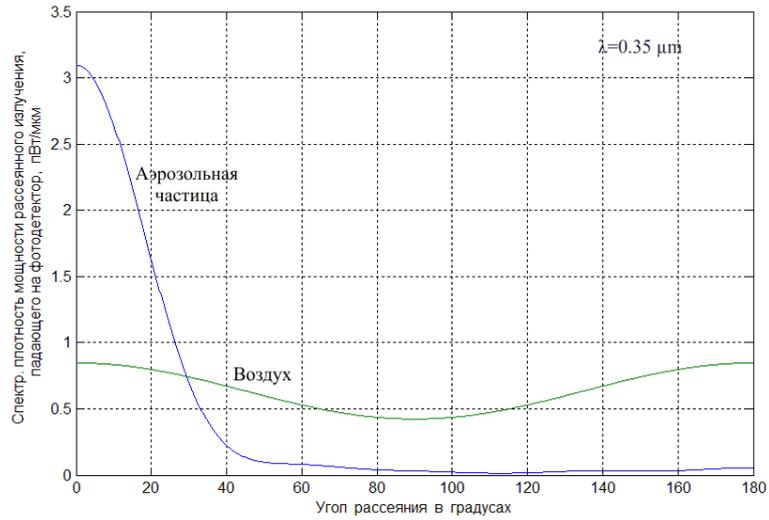


Рис. 19. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы от угла рассеяния при длине волны оптического излучения 0.35 мкм

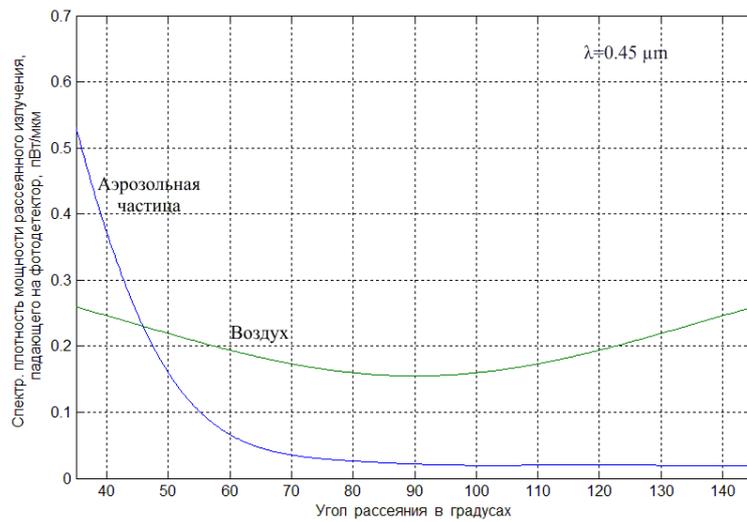


Рис. 20. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы от угла рассеяния при длине волны оптического излучения 0.45 мкм

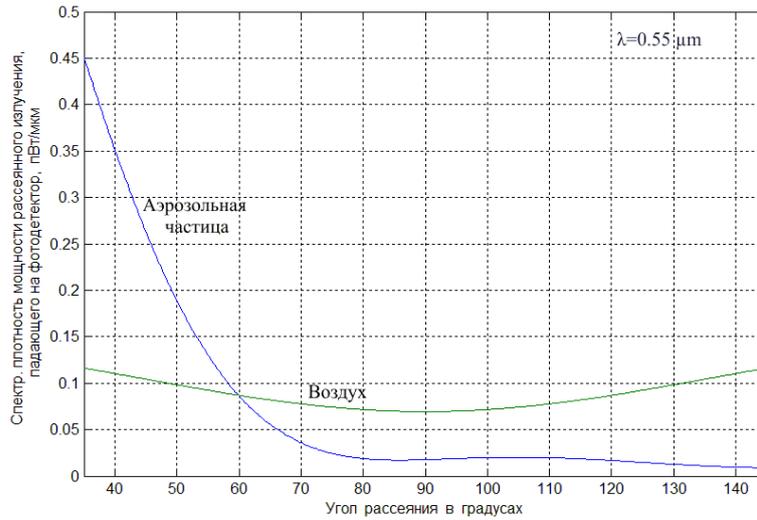


Рис. 21. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы от угла рассеяния при длине волны оптического излучения 0.55 мкм

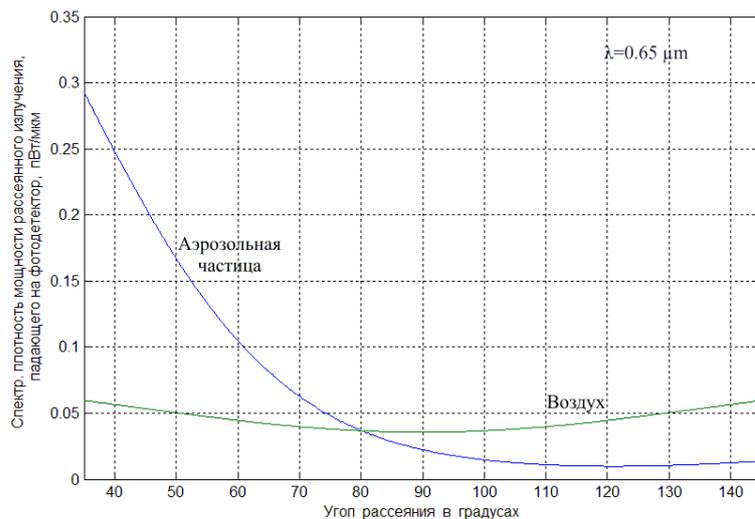


Рис. 22. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы от угла рассеяния при длине волны оптического излучения 0.65 мкм

На рисунке 23 представлена зависимость угла рассеяния, при котором спектральная плотность мощности рассеянного излучения воздухом и аэрозольной частицей равны.

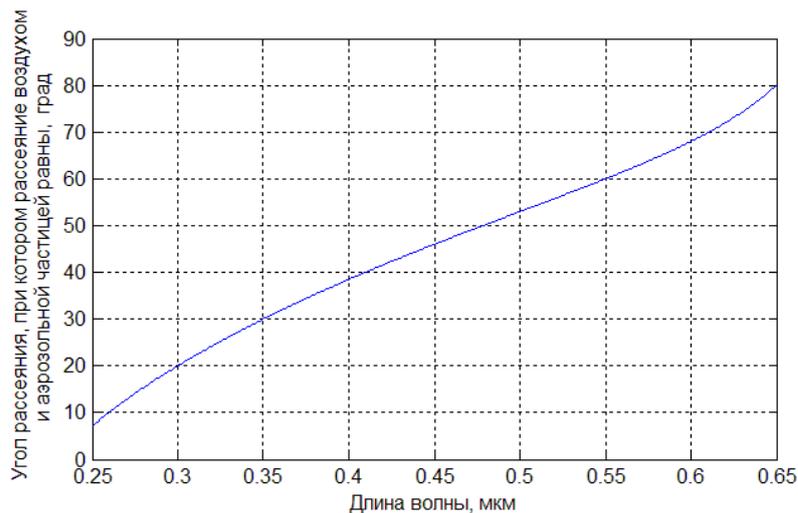


Рис. 23. Зависимость угла рассеяния, при котором спектральная плотность мощности рассеянного излучения воздухом и аэрозольной частицей равны, от длины волны оптического излучения

С увеличением длины волны оптического излучения равенство спектральной плотности мощностей рассеянного излучения воздухом в фотометрируемом объеме и одной аэрозольной частицей достигается при больших углах рассеяния. Таким образом, для уменьшения влияния светорассеяния воздухом на чувствительность газоанализатора на МОЯК следует уменьшать угол рассеяния. Однако, как указывалось выше, при малых углах практически невозможно устранить прямой оптический падающий луч и его отражения от стенок, шторок и световых ловушек аэрозольной камеры нефелометра.

На рисунках 24-26 приведены зависимости спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы диизобутилфталата от длины волны оптического излучения при различных углах рассеяния.

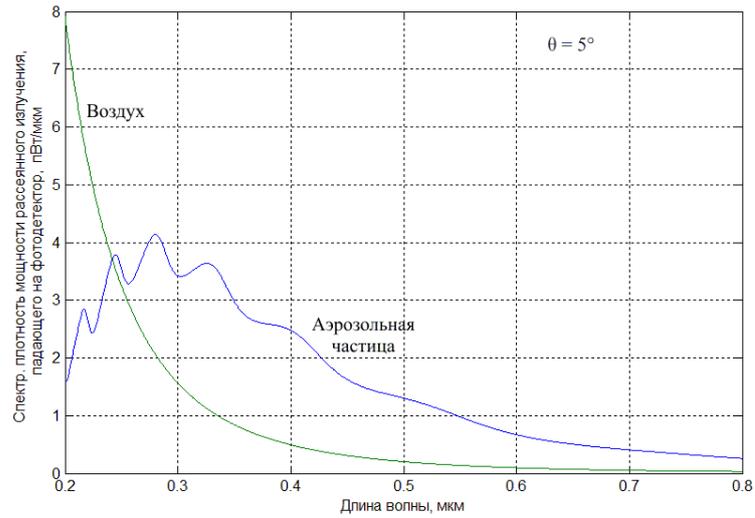


Рис. 24. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы от длины волны оптического излучения при угле рассеяния 5°

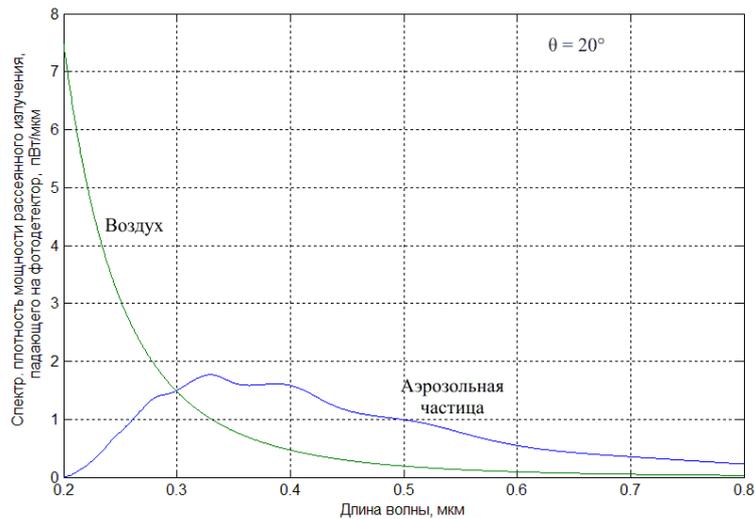


Рис. 25. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы от длины волны оптического излучения при угле рассеяния 20°

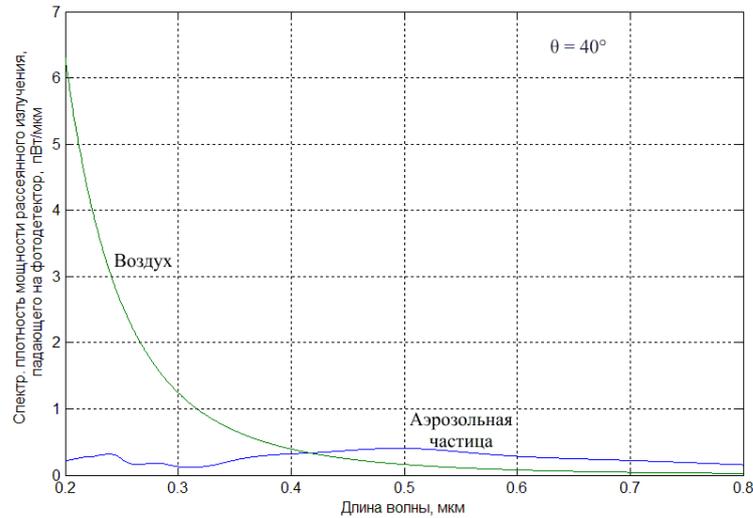


Рис. 26. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы от длины волны оптического излучения при угле рассеяния 40°

Как следует из графиков светорассеяние аэрозольными частицами при оптимальном угле светорассеяния в нефелометре $\theta = 40^\circ$, преобладает над паразитным светорассеянием воздухом фотометрируемого объема нефелометра при длинах волн оптического излучения, превышающих 0.43 мкм.

Наилучшие результаты по чувствительности газоанализатора на МоЯК к детектируемым веществам можно получить, как указывалось в предыдущей главе, при использовании в фотометре яркого белосветного суперлюминесцентного светодиода, спектральная плотность мощности излучения которого как раз и имеет максимум на длине волны 0.45 мкм. Для расчета спектральной плотности мощности рассеянного воздухом излучения при использовании одноваттного белосветного светодиода в выражение (21) подставляем $P_{0\lambda}(\lambda)$ в соответствии с выражением (18).

Спектральная плотность мощности рассеянного излучения воздухом на фотодетекторе при использовании белосветного светодиода представлена на рисунке 27.

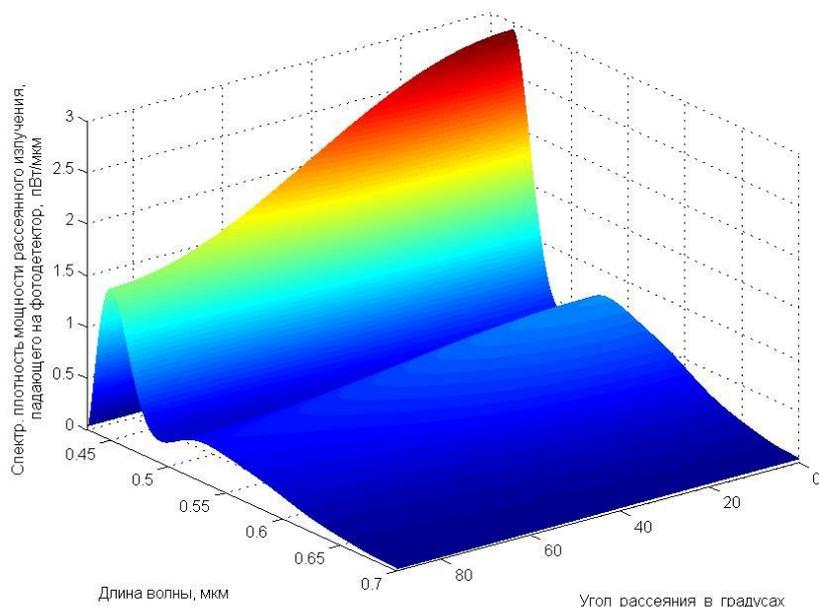


Рис. 27. Спектральная плотность мощности рассеянного излучения воздухом на фотодетекторе при использовании белосветного светодиода.

Интегральную оптическую мощность светорассеяния воздухом, регистрируемую фотодетектором, получаем интегрированием спектральной плотности мощности рассеянного воздухом поля $P_{\lambda_air}(\lambda)$ (выражение 21) по длине волны оптического излучения в соответствии с выражением

$$P_{инт_air} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{\lambda_air}(\lambda) d\lambda \quad (22)$$

в пределах диапазона длин волн от $\lambda_1 = 0.43 \text{ мкм}$ до $\lambda_2 = 0.7 \text{ мкм}$, в котором действует аппроксимация спектральной характеристики белосветного суперлюминесцентного светодиода (18).

Зависимости интегральной мощности $P_{инт_air}$ рассеянного излучения одной аэрозольной частицей 0.23 мкм и воздухом в фотометрируемом объеме, регистрируемого фотодетектором с радиусом светочувствительной площадки $r_d = 1 \text{ см}$ на расстоянии $R = 10 \text{ см}$, от угла наблюдения

фотодетектора (совпадает с углом рассеяния в расчетах) представлены на рисунке 28.

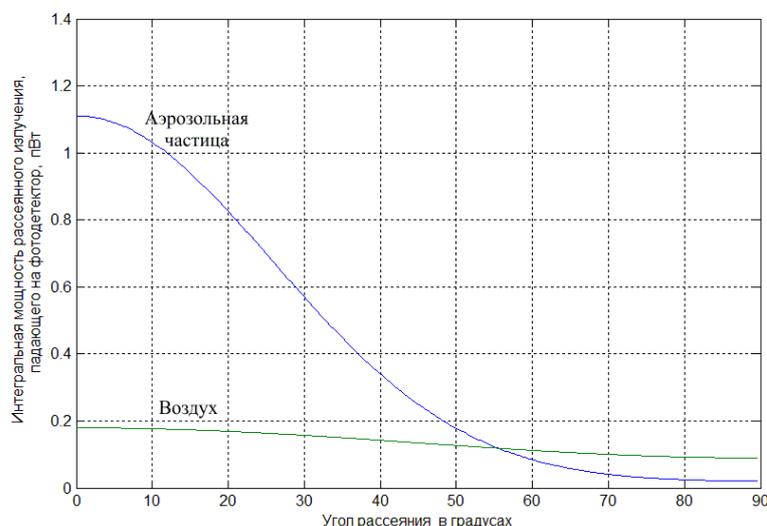


Рис. 28. Зависимость интегральной мощности рассеянного излучения воздуха и одной аэрозольной частицы диизобутилфталата от угла рассеяния.

Таким образом, одна аэрозольная частица диизобутилфталата, в центре которой располагается молекула детектируемого вещества (например, карбонила металла), рассеивает свет также, как и примерно 10^{19} молекул воздуха.

Интересно сравнить светорассеяние одной молекулы детектируемого вещества (например, тетракарбонила никеля) со светорассеянием аэрозольной частицы, в центре которой находится та же молекула детектируемого вещества. Для этого в выражение (21) подставляем параметры молекулы тетракарбонила никеля: радиус молекулы - 0.3 нм, показатель преломления n_s - 1.47, фактор деполяризации света ρ_n - 0.03. Параметры нефелометра используются те же, что и для светорассеяния аэрозольными частицами и воздухом: радиус светочувствительной площадки фотодетектора $r_d = 1$ см, расстояние до фотодетектора $R = 10$ см, источник света — одноваттный белосветный суперлюминесцентный

светодиод.

На рисунке 29 приведена зависимость интегральной мощности рассеянного излучения одной молекулы карбонила никеля от угла рассеяния.

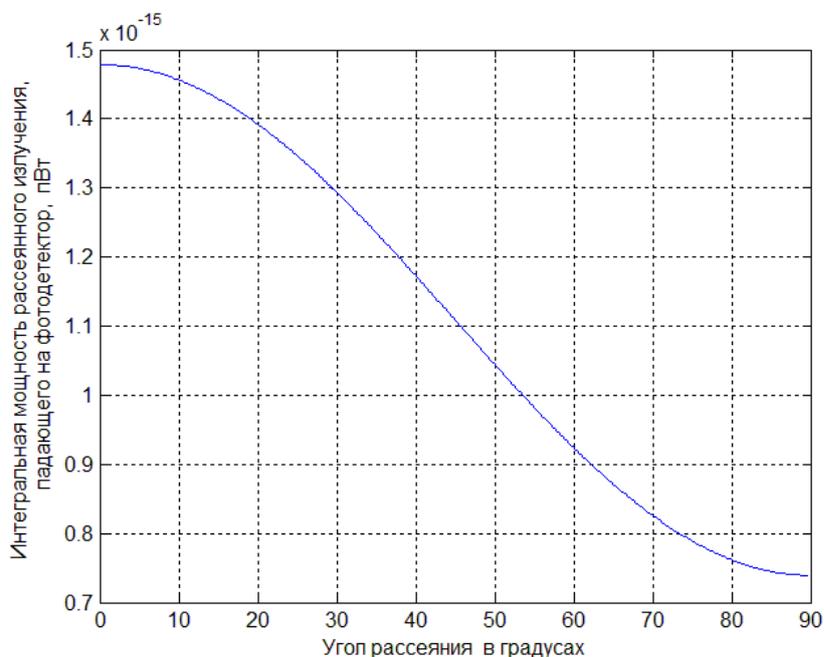


Рис. 29. Зависимость интегральной мощности рассеянного излучения одной молекулы карбонила никеля от угла рассеяния

Из расчетов следует, что применение метода МоЯК увеличило светорассеяние одной молекулы тетракарбонила никеля в 10^{15} раз.

Выводы:

1. Интенсивность светорассеяния воздухом в фотометрируемом объеме нефелометра максимальна и одинакова в направлениях угла рассеяния 0° («вперед») и 180° («назад») и минимальна при углах рассеяния 90° , резко уменьшается ($\sim 1/\lambda^4$) с увеличением длины волны оптического излучения и по своему значению сопоставима со светорассеянием аэрозольными частицами. В ультрафиолетовой области оптического излучения равенство мощностей светорассеяния воздухом и

аэрозольной частицей достигается при меньших углах светорассеяния, чем в видимой и инфракрасной области.

2. Интенсивность рассеяния аэрозольной частицей при оптимальном угле наблюдения всего в три раза превышает интенсивность рассеяния воздухом в фотометрируемом объеме аэрозольной камеры нефелометра и в 10^{15} раз превышает светорассеяние самой молекулы детектируемой примеси.

Глава 4. Чувствительность фотоприемного устройства

Рассеянное оптическое излучение детектируется фотоприемным устройством (ФПУ). Фотоприемное устройство входит в состав нефелометра и конструктивно тщательно защищено от попадания отраженного от стенок фотометра света. Шумовые характеристики фотоприемного устройства (ФПУ), наряду с фоновым светорассеянием воздуха в фотометрируемом объеме, определяют минимальную детектируемую оптическую мощность и, в конечном счете, минимальную концентрацию детектируемого, как правило, вредного вещества. Фотоприемное устройство состоит из светочувствительного элемента и усилителя. В качестве светочувствительного элемента используют *p-i-n* фотодиод, либо фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), в качестве усилителя предпочтительно использовать интегратор фототока (зарядовый усилитель). Под чувствительностью ФПУ понимают минимальную падающую оптическую мощность, при которой на выходе ФПУ средний квадрат полезного сигнала равен среднеквадратичному шумовому напряжению [42]. Фотоэлектронный умножитель обладает высокой крутизной преобразования оптической мощности в электрический ток (S_a достигает значения 10^6 A/Wm , у фотодиода – $0,5$ A/Wm), однако ФЭУ имеют значительно большую стоимость, меньший срок эксплуатации и требуют высоковольтного источника питания. Для обнуления заряда интегрирующей емкости используется, как правило, микропроцессор. Данная глава посвящена исследованию предельной чувствительности фотоприемного устройства газоанализатора на МоЯК.

4.1 Передаточная характеристика фотоинтегратора

Упрощенная эквивалентная схема фотоинтегратора представлена на рисунке 30.

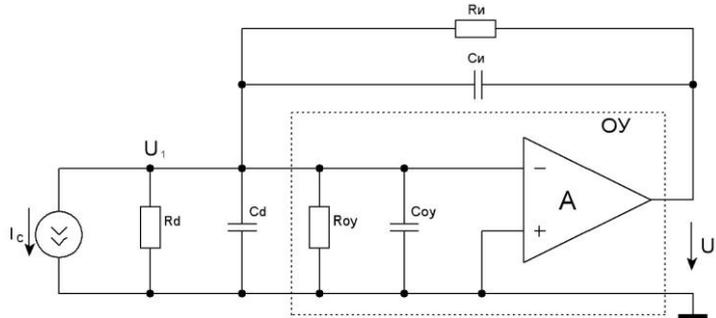


Рис. 30. Упрощенная эквивалентная схема фотоинтегратора

На схеме введены обозначения:

R_d – динамическое сопротивление фотодиода,

C_d – емкость р-п перехода фотодиода,

R_{oy} , C_{oy} – входные сопротивление и емкость операционного усилителя,

$C_{и}$ – емкость интегратора,

$R_{и}$ – сопротивление разомкнутого ключа,

I_c – фототок фотодиода (ФД),

К параметрам операционного усилителя (ОУ) относятся: постоянная времени T_0 , коэффициент передачи $A = A_0 / (1 + pT_0)$, частота единичного усиления $\omega_1 = A_0 / T_0$. Входное сопротивление операционного усилителя в эквивалентной схеме вынесено за пределы четырехполюсника А.

Система уравнений по методу узловых потенциалов (без учета шумовых источников):

$$\text{Узел 1: } I_c + \frac{U_1}{R_d} + \frac{U_1}{R_{oy}} + \frac{U_1}{\frac{1}{p(C_d + C_{oy})}} + \frac{U_1 - U_2}{Z_{и}} = 0 \quad (23)$$

$$\text{Узел 2: } U_1 = -\frac{U_2}{A},$$

где через Z_{II} обозначен импеданс параллельного соединения емкости интегратора и сопротивления разомкнутого ключа, то есть $Z_{II} = \frac{1}{pC_{II} + \frac{1}{R_{II}}}$.

Решение системы уравнений относительно входного сигнального тока:

$$I_C = \frac{U_2}{A} \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + p(C_d + C_{oy}) + (1+A) \left(\frac{1}{R_{II}} + pC_{II} \right) \right) \quad (24)$$

Учитывая, что $A = A_0/(1 + pT_0)$ и опуская промежуточные выкладки, передаточная характеристика фототока в выходное напряжение $H(p)$ определяется выражением:

$$H_I(p) = \frac{1}{p^2 \cdot \frac{T_0(C_d + C_{oy} + C_{II})}{A_0} + p \left(\frac{T_0}{A_0 R_d} + \frac{T_0}{A_0 R_{oy}} + C_{II} \right) + p^0 \left(\frac{1}{R_d A_0} + \frac{1}{R_{oy} A_0} + \frac{1}{R_{II}} \right)} \quad (25)$$

Учитывая, что $\frac{1}{A_0 R_d} \rightarrow 0$ и $\frac{1}{A_0 R_{oy}} \rightarrow 0$, упрощаем:

$$H_I(p) = \frac{R_{II}}{\frac{p^2}{\omega_0^2} + \frac{p}{\omega_0} \left(\frac{1}{\omega_1 R_d} + \frac{1}{\omega_1 R_{oy}} + C_{II} \right) R_{II} \sqrt{\frac{\omega_1}{R_{II}(C_d + C_{oy} + C_{II})}} + 1} \quad (26)$$

Введем обозначения:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{A_0}{T_0(C_d + C_{oy} + C_{II})R_{II}}} = \sqrt{\frac{\omega_1}{(C_d + C_{oy} + C_{II})R_{II}}} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} 2d &= \left(\frac{1}{R_{II}\omega_1} + \frac{1}{R_d\omega_1} + \frac{1}{R_{oy}\omega_1} + C_{II} \right) R_{II} \sqrt{\frac{\omega_1}{R_{II}(C_d + C_{oy} + C_{II})}} = \\ &= \left(\frac{1}{R_{II}} + \frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \omega_1 C_{II} \right) \sqrt{\frac{R_{II}}{\omega_1(C_d + C_{oy} + C_{II})}} \end{aligned}$$

Выражение передаточной характеристики, таким образом, имеет вид:

Приближение А)
$$H_I(p) = \frac{R_H}{\frac{p^2}{\omega_0^2} + 2 \cdot d \cdot \frac{p}{\omega_0} + 1} \quad (28)$$

Удобно ввести обозначения

$$\tau = \frac{2d}{\omega_0} = \frac{R_H \cdot \left[\frac{1}{R_H} + \frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H \right]}{\varpi_1} \quad (29)$$

$$m = \frac{1}{4d^2} = \frac{\varpi_1 (C_d + C_{oy} + C_H)}{R_H \cdot \left[\frac{1}{R_H} + \frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H \right]^2}$$

Тогда выражение передаточной характеристики приобретает вид:

$$H_I(p) = \frac{R_H}{\frac{p^2}{\omega_0^2} + 2 \cdot d \cdot \frac{p}{\omega_0} + 1} = \frac{R_H}{p^2 \tau^2 m + p \tau + 1} = \frac{R_H}{\tau^2 m (p - p_1)(p - p_2)}, \quad (30)$$

где p_1 и p_2 - корни уравнения $p^2 \tau^2 m + p \tau + 1 = 0$:

$$p_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 - 4m}}{2\tau m}; \quad p_2 = \frac{-1 - \sqrt{1 - 4m}}{2\tau m}. \quad (31)$$

Приближение Б) Рассмотрим предельный переход $R_H \rightarrow \infty$, то есть пренебрегаем сопротивлением открытого ключа сброса фотоинтегратора.

Выражение передаточной характеристики в этом случае преобразуется к виду:

$$H_I(p) = \frac{1}{p^2 \frac{(C_H + C_d + C_{oy})}{\varpi_1} + p \frac{\frac{1}{R_d} + \omega_1 C_H}{\varpi_1}} = \frac{1}{\omega_1 \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \omega_1 C_H + p(C_H + C_d + C_{oy}) \right)} \quad (32)$$

Приближение В) При предельных переходах $R_d \rightarrow \infty$ и $\varpi_1 \rightarrow \infty$ приходим к передаточной характеристики идеального фотоинтегратора

$$H_I(p) = \frac{1}{p C_H} \quad (33)$$

4.2 Амплитудно-частотные характеристики фотоинтегратора

Амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) фотоинтегратора определяется выражением:

$$\text{Приближение А) } |H(\omega)| = \frac{R_H}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \left(2d \cdot \frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}} \quad (34)$$

ФПУ представляет собой цепь второго порядка с характеристической частотой ω_0 и коэффициентом затухания d . При $d < \frac{\sqrt{2}}{2}$ на АЧХ ФПУ существует выброс, а переходной процесс носит характер затухающих колебаний. При $d > \frac{\sqrt{2}}{2}$ на АЧХ отсутствует резонансный пик, а АЧХ ФПУ имеет вид:

$$|H(\omega)| = \frac{R_H}{\sqrt{1 + \frac{\omega^4}{\omega_0^4}}} \quad (35)$$

При обеспечении $d = \frac{\sqrt{2}}{2}$ отсутствует выброс на АЧХ и реализуется максимально возможная полоса частот пропускания. Требуемое при этом значение ёмкости обратной связи составляет приблизительно:

$C_H \approx \sqrt{\frac{2 \cdot (C_d + C_{oy})}{\omega_1 \cdot R_H}}$. При $d = \frac{\sqrt{2}}{2}$ ФПУ полоса пропускания определяется

выражением: $\omega_{ep} = \omega_0 \cdot \sqrt{\frac{\omega_1}{R_H \cdot C_d}}$.

Приближение Б) В случае идеальной емкости в цепи обратной связи интегратора, что соответствует переходу $R_H \rightarrow \infty$, амплитудно-частотная характеристика фотоинтегратора (34) преобразуется к виду:

$$|H(\omega)| = \frac{1}{\frac{\omega}{\omega_1} \sqrt{(C_H + C_d + C_{oy})^2 \cdot \omega^2 + \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \omega_1 C_H\right)^2}} \quad (36)$$

Приближение В) Идеальный интегратор имеет амплитудно-частотную характеристику вида:

$$|H(\omega)| = \frac{1}{\omega \cdot C_{II}} \quad (37)$$

На рисунке 31 представлены АЧХ для идеального и неидеального интеграторов, отличия проявляются на низких частотах.

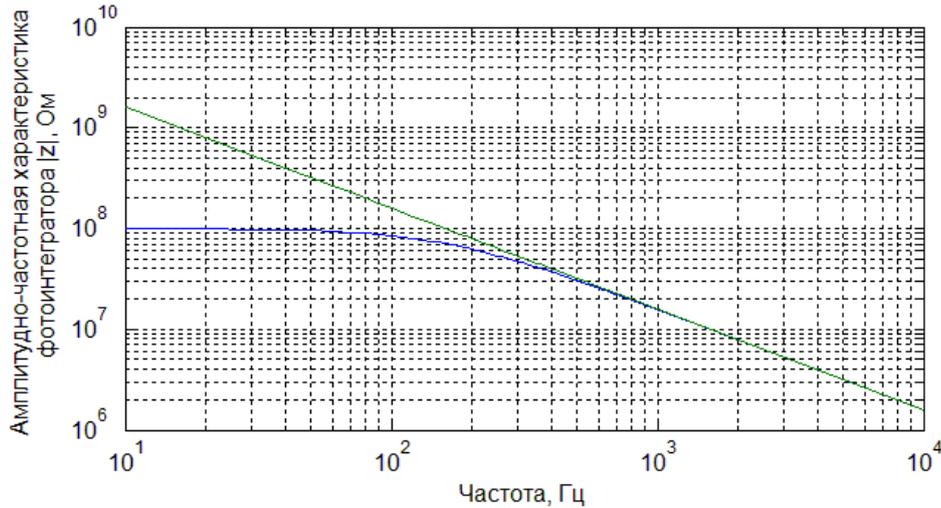


Рис. 31. Амплитудно-частотная характеристика идеального и неидеального интегратора при параметрах $R_{II}=100 \text{ Мом}$, $R_d=100 \text{ Мом}$, $C_{II}=10 \text{ нФ}$, $C_d=10 \text{ нФ}$, $f_I=100 \text{ МГц}$.

4.3 Импульсная характеристика фотоинтегратора

Приближение А) Импульсную характеристику фотоинтегратора получаем обратным преобразованием Лапласа от передаточной характеристики:

$$h_1(\tau) = \int_0^{\infty} H_I(p) \cdot e^{pt} dp = \int_0^{\infty} \frac{R_{II}}{p^2 \tau^2 m + p \tau + 1} \cdot e^{pt} dp \quad (38)$$

Используем соответствие: $\frac{1}{(p-a)(p-b)} \div \frac{e^{at} - e^{bt}}{a-b}$ (39)

Опуская промежуточные выкладки, получаем:

$$h_1(\tau) = \frac{2R_{II}}{\tau \sqrt{1-4m}} \cdot e^{-\frac{t}{2\tau m}} \cdot \text{sh} \frac{\sqrt{1-4m}}{2\tau m} \quad (40)$$

Приближение Б) При предельном переходе $R_{II} \rightarrow \infty$ импульсная характеристика принимает вид:

$$h_I(\tau) = \frac{\varpi_1}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_{II}} \left(1 - e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_{II}}{C_{II} + C_d + C_{oy}} t} \right) \quad (41)$$

Приближение В) Импульсная характеристика идеального фотоинтегратора ($R_d \rightarrow \infty$ и $\varpi_1 \rightarrow \infty$)

$$h_I(\tau) = \int_0^{\infty} \frac{e^{pt}}{p} dp = \frac{1}{C_{II}} \quad (42)$$

На рисунке 32 изображены результаты расчета импульсной характеристики а) для неидеального интегратора, б) приближение $R_{II} \rightarrow \infty$, в) идеальный интегратор. Параметры интегратора $R_{II}=100 \text{ Мом}$, $R_d=100 \text{ Мом}$, $C_{II}=1 \text{ нФ}$, $C_d=10 \text{ нФ}$, $f_I=1 \text{ МГц}$.

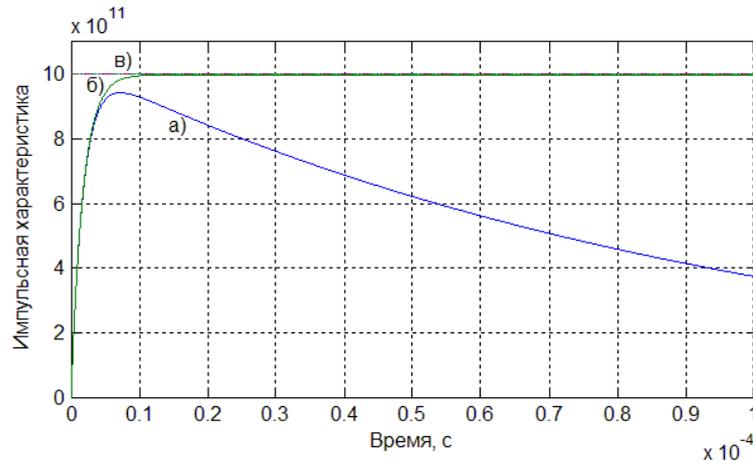


Рис. 32. Импульсные характеристики интегратора при параметрах $R_{II}=100 \text{ Мом}$, $R_d=100 \text{ Мом}$, $C_{II}=1 \text{ нФ}$, $C_d=10 \text{ нФ}$, $f_I=1 \text{ МГц}$.

Выходной сигнал фотоинтегратора при воздействии на входе скачка фототока I_0 определяется выражением (переходная функция):

$$U_{\text{вых}}(T_{\text{int}}) = \int_0^{T_{\text{int}}} I_0(T_{\text{int}} - t) \cdot h_I(t) dt = I_0 \cdot \int_0^{T_{\text{int}}} h_I(t) dt \quad (43)$$

В приближении А) выходной сигнал определяется выражением:

$$U_{\text{вых}}(T_{\text{int}}) = \frac{I_0 \cdot R_{II}}{\sqrt{1-4m}} \left[\sqrt{1-4m} - e^{-\frac{T_{\text{int}}}{2\tau m}} \left(sh \frac{\sqrt{1-4m}}{2\tau m} T_{\text{int}} + \sqrt{1-4m} \cdot ch \frac{\sqrt{1-4m}}{2\tau m} T_{\text{int}} \right) \right] \quad (44)$$

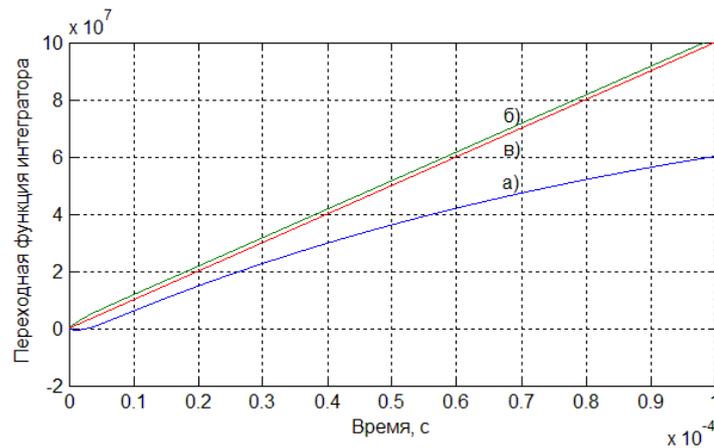
В приближении Б) выходной сигнал определяется выражением:

$$U_{\text{вых}}(T_{\text{int}}) = \frac{I_0 \cdot \varpi_1}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_{II}} \left[T_{\text{int}} + \frac{(C_{II} + C_d + C_{oy})}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_{II}} \left(1 - e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_{II}}{C_{II} + C_d + C_{oy}} T_{\text{int}}} \right) \right] \quad (45)$$

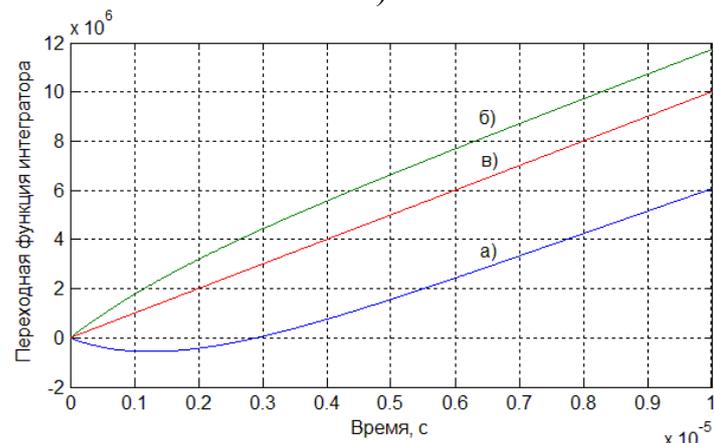
В приближении В) идеального интегратора:

$$U_{\text{вых}}(T_{\text{int}}) = I_0 \cdot \frac{1}{C_{II}} \cdot T_{\text{int}} \quad (46)$$

На рисунке 33 приведены зависимости выходного напряжения для трех приближений А, Б, В от времени интегрирования:



а)



б)

Рис. 33. Переходная характеристика в двух разных диапазонах времени интегрирования

$R_{II}=100 \text{ Мом}$, $R_d=100 \text{ Мом}$, $C_{II}=1 \text{ нФ}$, $C_d=10 \text{ нФ}$, $f_l=1 \text{ МГц}$.

4.4 Шумовая модель фотоинтегратора

Эквивалентная шумовая схема фотоинтегратора приведена на рисунке 34.

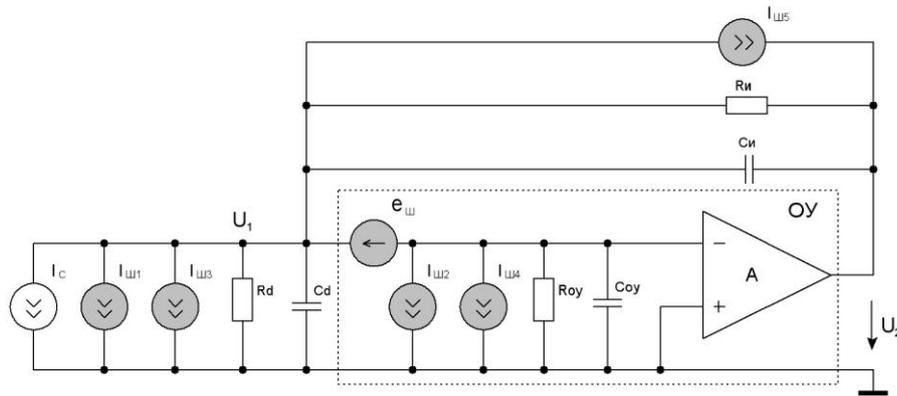


Рис. 34. Эквивалентная шумовая схема фотоинтегратора

Эквивалентные шумовые генераторы токов $I_{ш1}, I_{ш2} \dots I_{ш5}$ и Э.Д.С. $e_{ш}$ описывают случайные шумовые процессы и имеют спектральные плотности, представленные в таблице 1 [43]:

Таблица 1

$I_{ш1}$	Дробовые шумы тока фотодиода (ФД)	$S_{ш1} = 2qI_{Cu}$
$I_{ш2}$	Дробовые шумы входного тока ОУ	$S_{ш2} = 2qI_{OY}$
$I_{ш3}$	Тепловые шумы динамического сопротивления ФД	$S_{ш3} = \frac{4kT}{R_d}$
$I_{ш4}$	Тепловые шумы входного сопротивления ОУ	$S_{ш4} = \frac{4kT}{R_{OY}}$
$I_{ш5}$	Тепловые шумы сопротивления разомкнутого ключа	$S_{ш5} = \frac{4kT}{R_H}$
$e_{ш}$	Тепловые шумы ОУ	$S_e = 4kTR_n$

4.5 Шумовые источники тока фотоинтегратора

Эквивалентные шумовые генераторы в эквивалентной схеме возможно считать некоррелированными, их спектральная плотность в рабочем диапазоне частот постоянна (белый шум). Суммарную спектральную плотность источников шумового тока возможно определить простым суммированием: $S_{u\Sigma} = S_{u1} + S_{u2} + S_{u3} + S_{u4} + S_{u5}$. После подстановки значений спектральных плотностей шумовых источников тока получаем:

$$S_{u\Sigma} = 2q \left(I_{Cu} + I_{Ov} + 2\varphi_T \left(\frac{1}{R_{Ov}} + \frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{II}} \right) \right), \quad (47)$$

где q – заряд электрона, $\varphi_T = \frac{kT}{q}$ – тепловой потенциал.

Средний квадрат шумового тока:

$$\overline{I_{u\Sigma}^2} = \int_0^{\infty} S_{u\Sigma}(f) df = S_{u\Sigma} \int_0^{\infty} df = S_{u\Sigma} \cdot \Delta f \quad (48)$$

Для определения среднеквадратичного значения шумового напряжения на выходе ФПУ, вызванного шумовыми токами, необходимо определить дисперсию σ_1 случайного процесса на выходе линейной системы при условии, что на её вход в момент времени $t = 0$ подаётся случайный стационарный сигнал в виде белого шума со спектральной плотностью, определяемой по (47).

Величину σ_1 определяем как [44]

$$\sigma_1^2 = \overline{U_{u-I}^2} = \int_0^t h(\tau_1) \left(\int_0^t h(\tau_2) B(\tau_1 - \tau_2) dt_2 \right) dt_1 \quad (49)$$

где:

$B(\tau_1 - \tau_2)$ – автокорреляционная функция случайного процесса на входе;

$h(\tau_1)$ – импульсная характеристика исследуемой линейной цепи.

Для «белого» шума $B(\tau_1 - \tau_2) = S_{u\Sigma} \delta(\tau_1 - \tau_2)$, где $\delta(\tau_1 - \tau_2)$ – дельта-функция Дирака.

$$\overline{U_{u-l}^2} = \overline{I_{u\Sigma}^2} \int_0^t h(\tau_1) \left(\int_0^t h(\tau_2) \delta(\tau_1 - \tau_2) dt_2 \right) dt_1, \quad (50)$$

с учётом того, что $\int_0^t \delta(\tau_1 - \tau_2) h(\tau_2) d\tau_2 = h(\tau_1)$, получим:

$$\overline{U_{u-l}^2} = \overline{I_{u\Sigma}^2} \int_0^t h^2(\tau_1) dt_1 \quad (51)$$

Приближение А): Значение импульсной характеристики определяется выражением:

$$h_I(\tau) = \frac{2R_H}{\tau\sqrt{1-4m}} \cdot e^{-\frac{t}{2\tau m}} \cdot sh \frac{\sqrt{1-4m}}{2\tau m}. \quad (52)$$

Таким образом, выражение (51) преобразуется к виду:

$$\overline{U_{u-l}^2} = \overline{I_{u\Sigma}^2} \int_0^{T_{int}} h_I^2(\tau_1) dt_1 = \left(\frac{2R_H}{\tau\sqrt{1-4m}} \right)^2 \cdot \int_0^{T_{int}} \left\{ e^{-\frac{t}{2\tau m}} \cdot sh \frac{\sqrt{1-4m}}{2\tau m} \right\}^2 dt \quad (53)$$

Используем известные математические соотношения [45,46]:

$$sh^2(x) = \frac{1}{2}(ch(2x) - 1) \quad (54)$$

$$\int e^{ax} \cdot ch(bx + c) dx = \frac{e^{ax}}{a^2 - b^2} [a \cdot ch(bx + c) - b \cdot sh(bx + c)]$$

Получаем:

$$\overline{U_{u-l}^2} = \frac{\overline{I_{u\Sigma}^2} \cdot R_H^2}{2\tau(1-4m)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{T_{int}}{\tau \cdot m}} \left\{ ch \left(\frac{\sqrt{1-4m}}{\tau \cdot m} T_{int} \right) + \sqrt{1-4m} \cdot sh \left(\frac{\sqrt{1-4m}}{\tau \cdot m} T_{int} \right) \right\} - \right. \\ \left. - 8m \cdot e^{-\frac{T_{int}}{2\tau \cdot m}} \cdot sh \left(\frac{T_{int}}{2\tau \cdot m} \right) \right] \quad (55)$$

Сравним вклад в общее шумовое напряжение от двух последних слагаемых:

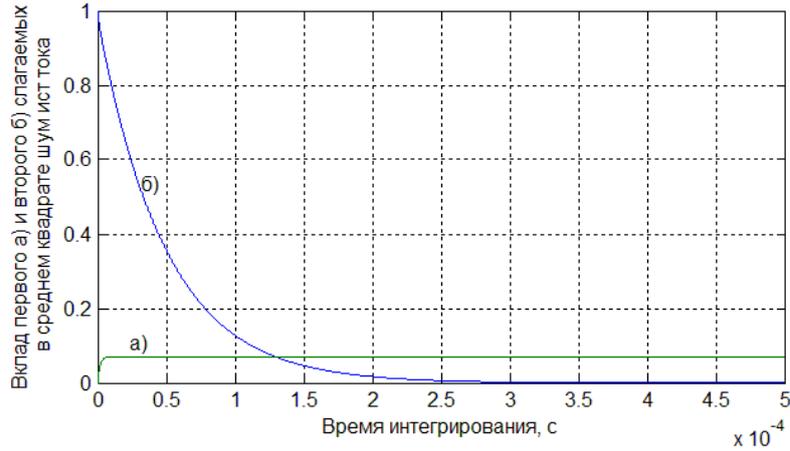


Рис. 35. Вклад первого а) и второго б) слагаемых в среднем квадрате шумового источника тока.

При временах интегрирования, больших миллисекунды, возможно пренебречь последним слагаемым в выражении (55).

Приближение Б): При предельном переходе $R_H \rightarrow \infty$ вклад шумовых генераторов тока принимает вид:

$$\overline{U_{u_I}^2} = \overline{I_{u\Sigma}^2} \left[\left(\frac{\varpi_1}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}} \right)^2 \left[T_{\text{int}} - \frac{4(C_H + C_d + C_{oy})}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}} \cdot e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}}{2(C_H + C_d + C_{oy})} T_{\text{int}}} \operatorname{sh} \left(\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}}{2(C_H + C_d + C_{oy})} T_{\text{int}} \right) + \frac{(C_H + C_d + C_{oy})}{\left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \right)} \cdot e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}}{(C_H + C_d + C_{oy})} T_{\text{int}}} \operatorname{sh} \left(\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}}{C_H + C_d + C_{oy}} T_{\text{int}} \right) \right] \quad (56)$$

Приближение В): Идеальный интегратор.

$$\overline{U_{u_I}^2} = \overline{I_{u\Sigma}^2} \cdot \int_0^{T_{\text{int}}} h_I^2(\tau_1) dt = \overline{I_{u\Sigma}^2} \cdot \int_0^{T_{\text{int}}} \frac{1}{C_H^2} dt = \overline{I_{u\Sigma}^2} \cdot \frac{T_{\text{int}}}{C_H^2} \quad (57)$$

На рисунке 36 приведены расчеты интеграла от квадрата импульсной характеристики для трех исследуемых приближений ($R_H=100 \text{ Мом}$, $R_d=100 \text{ Мом}$, $C_H=1 \text{ нФ}$, $C_d=10 \text{ нФ}$, $f_l=1 \text{ МГц}$):

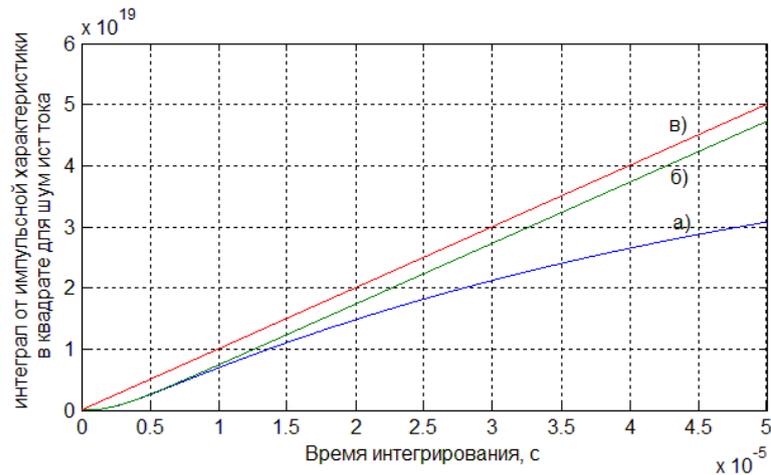


Рис. 36. Интеграл от квадрата импульсной характеристики для приближений А), Б) и В)

4.6 Шумовой источник э. д. с. фотоинтегратора

Используя эквивалентную схему для расчета вклада шумовой э.д.с. в средний квадрат шумового напряжения на выходе (рисунок 37), определим коэффициент передачи интегратора в операторной форме для шумовой

$$\text{э.д.с. } H_e(p) = \frac{U_{\text{вых}}(p)}{e_{\text{ш}}(p)}.$$

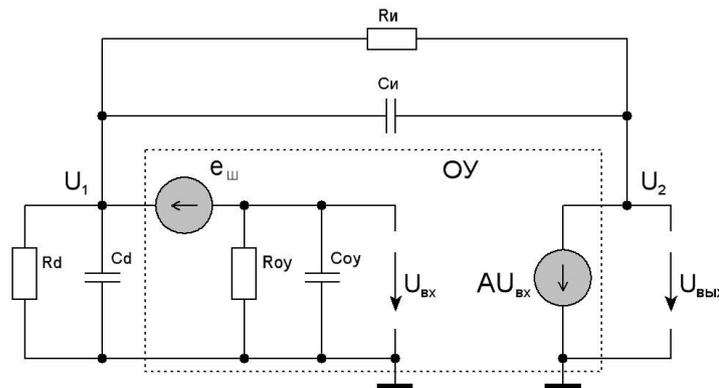


Рис. 37. Эквивалентная шумовая схема фотоинтегратора для расчета вклада шумовой э.д.с. в средний квадрат шумового напряжения на выходе.

Уравнение узла 1:

$$U_1 \left(\frac{1}{R_d} + pC_d \right) + (U_1 - U_2) \left(\frac{1}{R_{и}} + pC_{и} \right) + (U_1 - e_{ш}) \left(\frac{1}{R_{oy}} + pC_{oy} \right) = 0 \quad (58)$$

Уравнение узла 2:

$$U_2 = -A \cdot U_1 \quad (59)$$

Решение системы уравнений приводит к следующему результату:

$$H_e(p) = \frac{pR_H(C_d + C_H) + \left(1 + \frac{R_H}{R_d}\right)}{p^2\tau^2m + p\tau + 1}, \quad (60)$$

где, как и прежде, введены обозначения:

$$\tau = \frac{2d}{\omega_0} = \frac{R_H \cdot \left[\frac{1}{R_H} + \frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H \right]}{\varpi_1}$$

$$m = \frac{1}{4d^2} = \frac{\varpi_1 (C_H + C_d + C_{oy})}{R_H \cdot \left[\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_H} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H \right]^2}$$

Б) При предельном переходе $R_H \rightarrow \infty$ выражение передаточной характеристики преобразуется к виду:

$$H_e(p) = \frac{p(C_H + C_d) + \frac{1}{R_d}}{p^2 \frac{(C_H + C_d + C_{oy})}{\varpi_1} + p \frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{\varpi_1}} = \frac{p(C_H + C_d) + \frac{1}{R_d}}{\frac{p}{\varpi_1} \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H + p(C_H + C_d + C_{oy}) \right)} \quad (61)$$

В) Идеальный интегратор ($R_d \rightarrow \infty$ и $C_d \rightarrow 0$):

$$H_e(p) = \frac{\varpi_1}{\varpi_1 + p} \quad (62)$$

Соответственно, значение импульсной характеристики:

$$h_e(\tau) = \varpi_1 \cdot e^{-\varpi_1 \tau} \quad (63)$$

Рассмотрим теперь импульсную характеристику источника э.д.с.

Приближение А). Импульсную характеристику по отношению к источнику э.д.с. получаем обратным преобразованием Лапласа от передаточной характеристики:

$$h_e(\tau) = \int_0^{\infty} H_e(p) \cdot e^{p\tau} dp = \int_0^{\infty} \frac{pR_H(C_H + C_d) + \left(1 + \frac{R_H}{R_d}\right)}{p^2\tau^2 m + p\tau + 1} \cdot e^{p\tau} dp \quad (64)$$

Используем известные соотношения:

$$\frac{p}{(p+a)(p+b)} \div \frac{a \cdot e^{-at} - b \cdot e^{-bt}}{a-b} \quad \text{и} \quad \frac{1}{(p+a)(p+b)} \div \frac{e^{-at} - e^{-bt}}{b-a} \quad (65)$$

Опуская промежуточные выкладки, получаем:

$$h_e(t) = \frac{e^{-\frac{t}{2\tau m}}}{\tau\sqrt{1-4m}} \left\{ 2 \left(1 + \frac{R_H}{R_d} \right) \cdot sh \frac{\sqrt{1-4m}}{2\tau m} t + \right. \\ \left. + \frac{R_H \cdot (C_d + C_H)}{\tau \cdot m} \cdot \left[\sqrt{1-4m} \cdot ch \frac{\sqrt{1-4m}}{2\tau m} t - sh \frac{\sqrt{1-4m}}{2\tau m} t \right] \right\} \quad (66)$$

На рисунке 38 представлены импульсная характеристика источника э.д.с., и вклады слагаемых выражения (66).

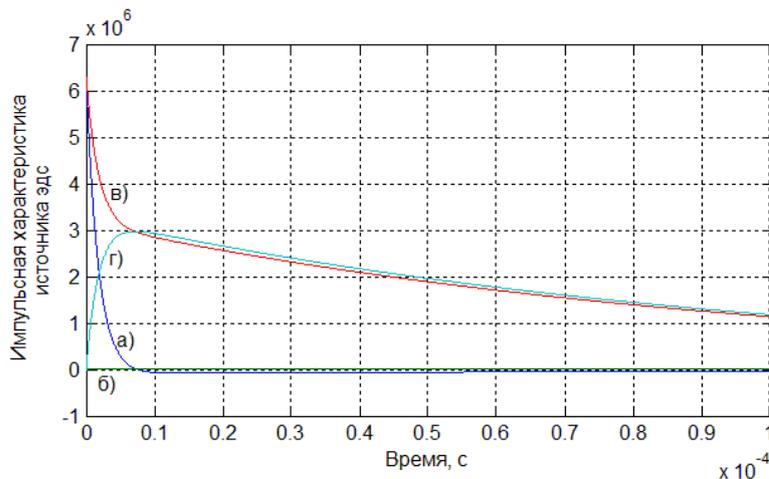


Рис. 38. а) Импульсная характеристика источника э.д.с., б) первое слагаемое, в) второе слагаемое и г) третье слагаемое выражения импульсной характеристики. ($R_H=100 \text{ Мом}$, $R_d=100 \text{ Мом}$, $C_H=1 \text{ нФ}$, $C_d=10 \text{ нФ}$, $f_1=1 \text{ МГц}$.)

Приближение Б). При предельном переходе $R_H \rightarrow \infty$ импульсная характеристика источника э.д.с. принимает вид:

$$h_e(t) = \int_0^{\infty} H_e(p) \cdot e^{pt} dp = \int_0^{\infty} \frac{p(C_{II} + C_d) + \frac{1}{R_d}}{\omega_1 \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \omega_1 C_{II} + p(C_{II} + C_d) \right)} \cdot e^{pt} dp \quad (67)$$

После преобразований получаем выражение:

$$h_e(t) = \frac{\varpi_1}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_{II}} \left\{ \frac{1}{R_d} + \varpi_1 C_{II} \cdot e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_{II}}{C_{II} + C_d} t} \right\} \quad (68)$$

Приближение В). Импульсная характеристика источника э.д.с. идеального фотоинтегратора ($R_d \rightarrow \infty$ и $C_d \rightarrow 0$):

$$h_e(t) = \varpi_1 \cdot e^{-\varpi_1 t} \quad (69)$$

На рисунке 39 изображены результаты расчета импульсной характеристики источника э.д.с. а) для неидеального интегратора (приближение А), б) приближение $R_{II} \rightarrow \infty$ (приближение Б), в) идеальный интегратор (приближение В). Параметры интегратора: $R_{II}=100 \text{ Мом}$, $R_d=100 \text{ Мом}$, $C_{II}=1 \text{ нФ}$, $C_d=10 \text{ нФ}$, $f_1=1 \text{ МГц}$.

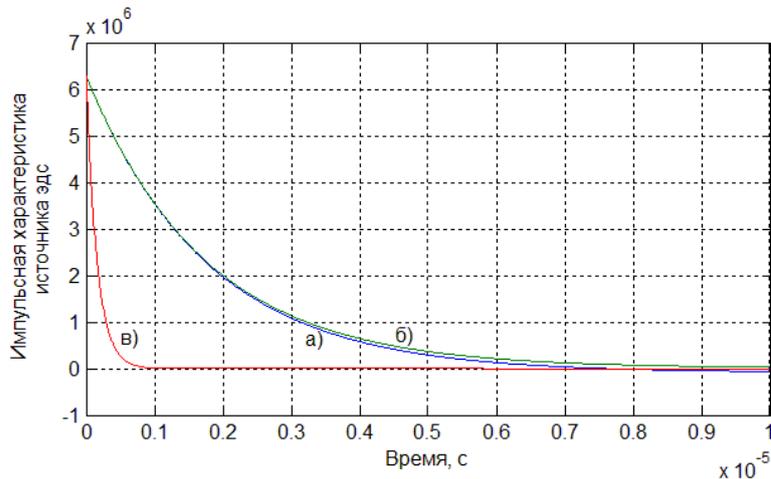


Рис. 39. Импульсная характеристика источника э.д.с.

а) для неидеального интегратора (приближение А),

б) $R_{II} \rightarrow \infty$ (приближение Б),

в) идеальный интегратор (приближение В).

Параметры интегратора $R_{II}=100 \text{ Мом}$, $R_d=100 \text{ Мом}$, $C_{II}=1 \text{ нФ}$, $C_d=10 \text{ нФ}$, $f_1=1 \text{ МГц}$.

Импульсная характеристика источника э.д.с. реального интегратора (приближение А) практически совпадает с расчетами по приближенному выражению $R_H \rightarrow \infty$ (приближение Б) и превышает практически на порядок значения по приближению В). Средний квадрат шумового напряжения на выходе, определяемый источником шумовой э.д.с., определяется приближением Б:

$$\overline{U_{u-e}^2} = \overline{e_{u0}^2} \cdot \int_0^{T_{\text{int}}} h_e^2(t) dt = \overline{e_{u0}^2} \cdot \int_0^{T_{\text{int}}} \left[\frac{\varpi_1}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \left\{ \frac{1}{R_d} + \varpi_1 C_H \cdot e^{-\frac{1}{R_d + R_{oy} + \varpi_1 C_H} \frac{t}{C_H + C_d}} \right\} \right]^2 dt \quad (70)$$

После преобразований получаем:

$$\overline{U_{u-e}^2} = \frac{\overline{e_{u0}^2} \varpi_1 (C_H + C_d)}{2C_H} \cdot \left(\frac{\varpi_1 C_H}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \right)^3 \cdot \left[1 - e^{-\frac{2 \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H \right)}{C_H + C_d} T_{\text{int}}} \right] \quad (71)$$

Приближение В) Для идеального интегратора получаем:

$$\overline{U_{u-e}^2} = \overline{e_{u0}^2} \cdot \int_0^{T_{\text{int}}} h_e^2(t) dt = \overline{e_{u0}^2} \cdot \int_0^{T_{\text{int}}} (\varpi_1 \cdot e^{-\varpi_1 t})^2 dt \quad (72)$$

После преобразований получаем:

$$\overline{U_{u-e}^2} = \frac{\overline{e_{u0}^2} \varpi_1}{2} [1 - e^{-2\varpi_1 T_{\text{int}}}] \quad (73)$$

На рисунке 40 представлены зависимости интеграла от импульсной характеристики в квадрате шумового источника э.д.с. от времени интегрирования для: а) неидеального интегратора (приближение А, практически совпадает с приближением Б) ($R_H \rightarrow \infty$) и б) идеального интегратора (приближение В).

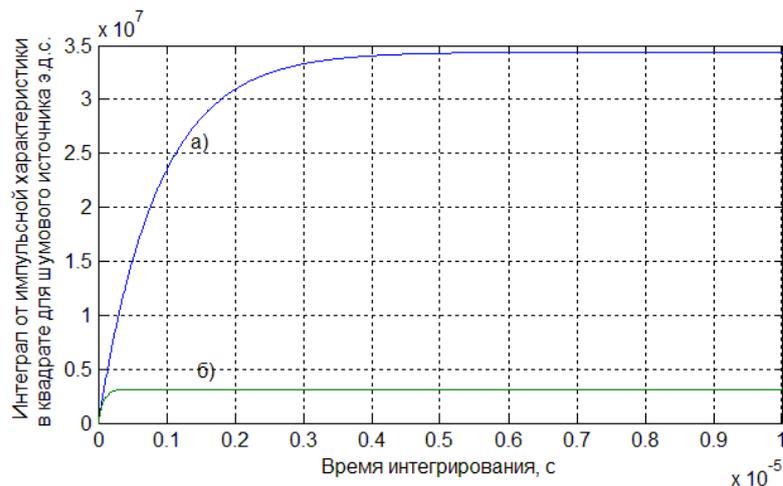


Рис. 40. Зависимости интеграла от импульсной характеристики в квадрате шумового источника э.д.с. от времени интегрирования для: а) неидеального интегратора (приближение А, практически совпадает с приближением Б), б) идеального интегратора (приближение В).

Расчет по приближению идеального фотоинтегратора существенно занижает вклад шумового источника э.д.с. в средний квадрат шумового напряжения на выходе.

4.7 Пороговая чувствительность к световому потоку ФПУ на основе фотодиода.

Пороговой чувствительностью фотоинтегратора

$$\Phi_0 = \frac{I_0}{S} \quad (74)$$

называется значение мощности оптического сигнала на входе интегратора, при которой на выходе электронной части фотоинтегратора среднеквадратичное напряжение сигнала равно среднеквадратичному значению общего шума. То есть выполняется условие

$$U_{\text{вых_сигнала}}^2 = \overline{U_{\text{ш_}\Sigma}^2} = \overline{U_{\text{ш_}I}^2} + \overline{U_{\text{ш_}e}^2} \quad \text{для нахождения порогового входного тока } I_0,$$

S - чувствительность фотодетектора (фотодиода) к световому потоку, $\frac{A}{Вт}$.

Для составления уравнения $U_{\text{вых_сигнала}}^2 = \overline{U_{\text{ш_}\Sigma}^2}$ необходимо квадрат

переходной функции приравнять к суммарному среднеквадратичному напряжению шума на выходе.

Приближение Б)

$$U_{\text{вых}}(T_{\text{int}}) = \frac{I_0 \cdot \varpi_1}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \cdot \left[T_{\text{int}} + \frac{(C_H + C_d + C_{oy})}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \left(1 - e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{C_H + C_d + C_{oy}} T_{\text{int}}} \right) \right] \quad (75)$$

$$\begin{aligned} \overline{U_{u-l}^2} = \overline{I_{u\Sigma}^2} & \left(\frac{\varpi_1}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \right)^2 \left[T_{\text{int}} - \frac{4(C_H + C_d + C_{oy})}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \cdot e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{2(C_H + C_d + C_{oy})} T_{\text{int}}} \operatorname{sh} \left(\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{2(C_H + C_d + C_{oy})} T_{\text{int}} \right) \right] + \\ & + \frac{(C_H + C_d + C_{oy})}{\left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H \right)} \cdot e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{(C_H + C_d + C_{oy})} T_{\text{int}}} \operatorname{sh} \left(\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{C_H + C_d + C_{oy}} T_{\text{int}} \right) \end{aligned} \quad (76)$$

$$\overline{U_{u-e}^2} = \frac{\overline{e_{u0}^2} \varpi_1 (C_H + C_d)}{2C_H} \cdot \left(\frac{\varpi_1 C_H}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \right)^3 \cdot \left[1 - e^{-\frac{2\left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H\right)}{C_H + C_d} T_{\text{int}}} \right] \quad (77)$$

Для компактности введем обозначения:

$$K_1 = T_{\text{int}} + \frac{(C_H + C_d + C_{oy})}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \left(1 - e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{C_H + C_d + C_{oy}} T_{\text{int}}} \right) \quad (78)$$

$$\begin{aligned} K_2 = T_{\text{int}} - \frac{4(C_H + C_d + C_{oy})}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \cdot e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{2(C_H + C_d + C_{oy})} T_{\text{int}}} \operatorname{sh} \left(\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{2(C_H + C_d + C_{oy})} T_{\text{int}} \right) + \\ + \frac{(C_H + C_d + C_{oy})}{\left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H \right)} \cdot e^{-\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{(C_H + C_d + C_{oy})} T_{\text{int}}} \operatorname{sh} \left(\frac{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H}{C_H + C_d + C_{oy}} T_{\text{int}} \right) \end{aligned}$$

$$K_3 = 1 - e^{-\frac{2\left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H\right)}{C_H + C_d} \cdot T_{int}}$$

Тогда пороговый фототок, при котором отношение сигнал/шум равно единице, определяется выражением:

$$I_0 = \frac{1}{K_1} \sqrt{I_{u\Sigma}^2 \cdot K_2 + \frac{e_{u0}^2 \varpi_1^2 C_H^2 (C_H + C_d)}{2\left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H\right)}} \cdot K_3 \quad (79)$$

При выполнении условия

$$T_{int} \gg \frac{C_H + C_d + C_{oy}}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H} \quad (80)$$

коэффициенты существенно упрощаются: $K_1 = T_{int}$, $K_2 = T_{int}$, $K_3 = 1$.

Пороговый ток в этом случае, определяется выражением:

$$I_0 = \frac{1}{T_{int}} \sqrt{I_{u\Sigma}^2 \cdot T_{int} + \frac{e_{u0}^2 \varpi_1^2 C_H^2 (C_H + C_d)}{2\left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{oy}} + \varpi_1 C_H\right)}} \approx \frac{1}{T_{int}} \sqrt{I_{u\Sigma}^2 \cdot T_{int} + \frac{e_{u0}^2 \varpi_1 C_H (C_H + C_d)}{2}} \quad (81)$$

На рисунке 41 приведен вклад первого а) и второго б) слагаемых в выражении порогового тока, в котором $R_H \rightarrow \infty$

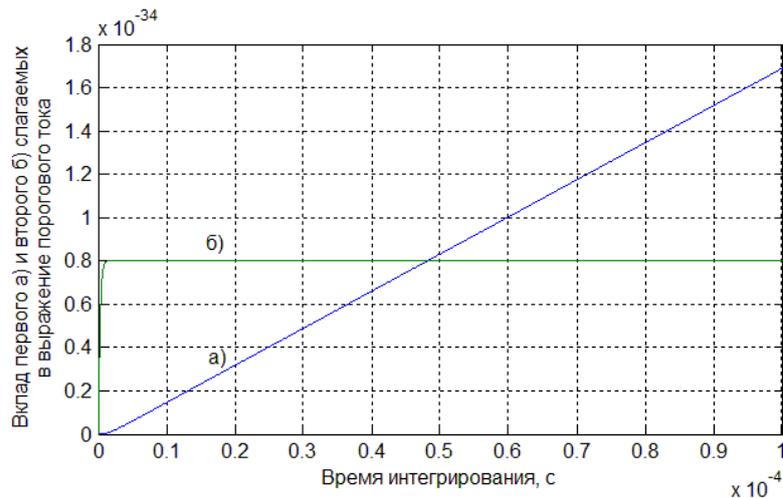


Рис. 41. Вклад а) первого и б) второго слагаемых в выражении порогового тока

Шумовые генераторы тока дают большой вклад с увеличением времени интегрирования. При временах интегрирования, несколько больших $\frac{e_{u0}^2 \overline{\omega_1} C_H (C_H + C_d)}{2 \cdot I_{u\Sigma}^2}$, вкладом шумовой э.д.с. можно пренебречь.

Приближение В) Для идеального фотоинтегратора значение порогового тока определяется выражением:

$$I_0 = \frac{1}{T_{\text{int}}} \sqrt{I_{u\Sigma}^2 \cdot T_{\text{int}} + \frac{e_{u0}^2 \overline{\omega_1} C_H^2}{2} \cdot (1 - e^{-2\overline{\omega_1} T_{\text{int}}})} \quad (82)$$

При условии $T_{\text{int}} \gg \frac{1}{f_1}$ выражение упрощается:

$$I_0 = \frac{1}{T_{\text{int}}} \sqrt{I_{u\Sigma}^2 \cdot T_{\text{int}} + \frac{e_{u0}^2 \overline{\omega_1} C_H^2}{2}} \quad (83)$$

Подстановка спектральной плотности шумовых источников тока фотоинтегратора в (81) приводит к выражению:

$$I_0 = \frac{1}{T_{\text{int}}} \sqrt{2q \left(I_{C_{\text{ш}}} + I_{OY} + 2\varphi_T \left(\frac{1}{R_{OY}} + \frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_H} \right) \right) T_{\text{int}} + \frac{e_{u0}^2 \overline{\omega_1} C_H (C_H + C_d)}{2}} \quad (84)$$

Как правило, дробовые шумы фототока $2qI_{C_{\text{ш}}}$ необходимо учитывать для фотоприборов с усилением: лавинных фотодиодов и фотоэлектронных умножителей.

Часто бывает удобно воспользоваться величинами спектральной плотности шумового источника тока $S_{i_{\text{ш}}}$ [$A/\sqrt{Гц}$] и шумового источника напряжения $S_{u_{\text{ш}}}$ [$B/\sqrt{Гц}$], приведенных ко входу операционного усилителя. Именно эти шумовые параметры измеряются экспериментально и приводятся фирмами-изготовителями в справочных данных. В этом случае дробовый шум входного тока и тепловой шум входного сопротивления ОУ включаются в спектральную плотность шумового источника тока и выражение для порогового тока приобретает вид:

$$I_0 = \frac{1}{T_{\text{int}}} \sqrt{\left(2q \left(I_{C_{\text{ш}}} + \frac{2\varphi_T}{R_d} + \frac{2\varphi_T}{R_{\text{ш}}} \right) + \overline{S_{i_{\text{oy}}}}^2 \right) T_{\text{int}} + \frac{\overline{S_{u_{\text{oy}}}^2} \varpi_1 C_{\text{ш}} (C_{\text{ш}} + C_d)}{2}} \quad (85)$$

Чувствительность фотоприемного устройства по оптическому сигналу определяется простым выражением:

$$\Phi = \frac{I_0}{S} [Bm],$$

где S - интегральная токовая чувствительность фотодетектора.

4.8 Чувствительность фотоинтегратора базового детектора МоЯК

Практическая реализация фотоинтегратора базового детектора МоЯК осуществлена на прецизионном интегральном малозумящем усилителе с полевым транзистором на входе, интегрирующем конденсаторе и ключе с малыми потерями на полевом транзисторе, выпускаемыми в виде микросхемы IVC102 [47]. В качестве фотоприемника использовался кремневый p-i-n фотодиод ВДУК II.

Параметры фотоинтегратора, определяющие его чувствительность:

- емкость интегрирования $C_{\text{ш}} = 100 \text{ нФ}$,
- входной ток ОУ $I_{\text{oy}} = \pm 100 \cdot 10^{-15} \text{ А}$,
- входная емкость ОУ $C_{\text{oy}} = 50 \text{ нФ}$,
- спектральная плотность шумовой э.д.с. ОУ $S_{u_{\text{oy}}} = 10 \text{ нВ} / \sqrt{\text{Гц}}$ при $f = 10^3 \text{ Гц}$,
- частота единичного усиления ОУ $f_1 = 2 \text{ МГц}$,
- интегральная токовая чувствительность фотодиода $S = 0,5 \text{ А/Вм}$,
- темновой ток фотодиода $I_d \approx 10^{-11} \text{ А}$,
- емкость фотодиода $C_d = 600 \text{ нФ}$,
- сопротивление фотодиода $R_d = 1 \text{ ГОм}$,
- сопротивление закрытого ключа $R_{\text{ш}} = 1 \text{ ГОм}$.

Приведем результаты расчета для фотоинтегратора с указанными параметрами.

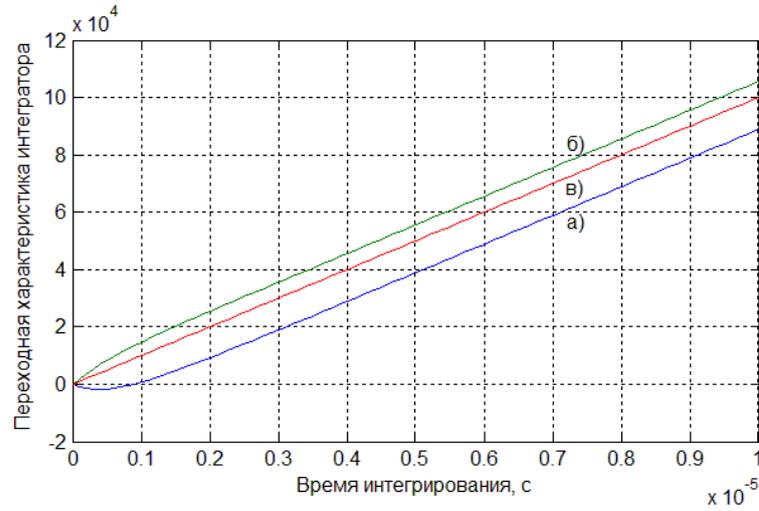


Рис. 42. Переходная характеристика фотоинтегратора IVC102 при малых временах

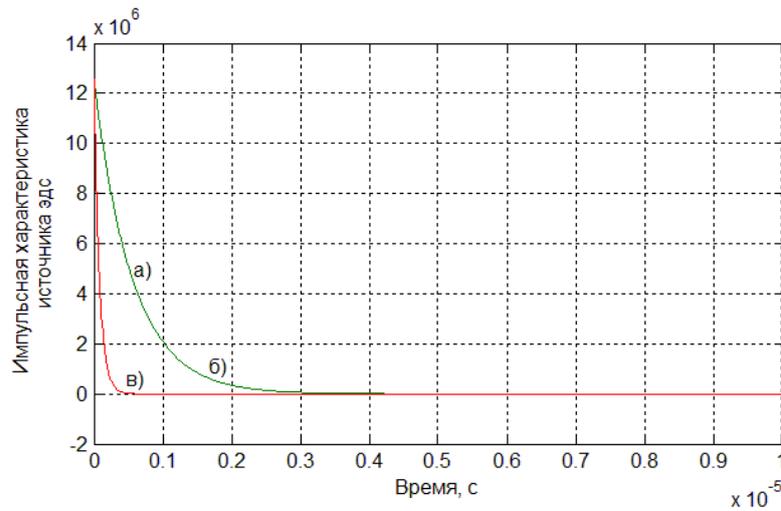


Рис. 43. Импульсная характеристика источника э.д.с. в приближениях А, Б, В.

На рисунке 44 представлены зависимости порогового тока от времени интегрирования, рассчитанные для приближений Б) и В).

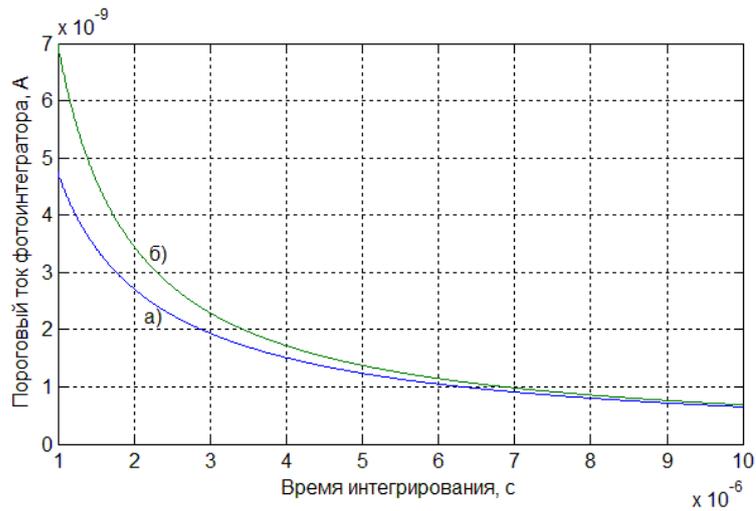


Рис. 44. Зависимости порогового тока от времени интегрирования, рассчитанные: а) для приближения Б и б) для приближения В

На рисунке 45 представлены результаты расчета порогового тока с учетом вклада шумовой э.д.с. и без ее учета.

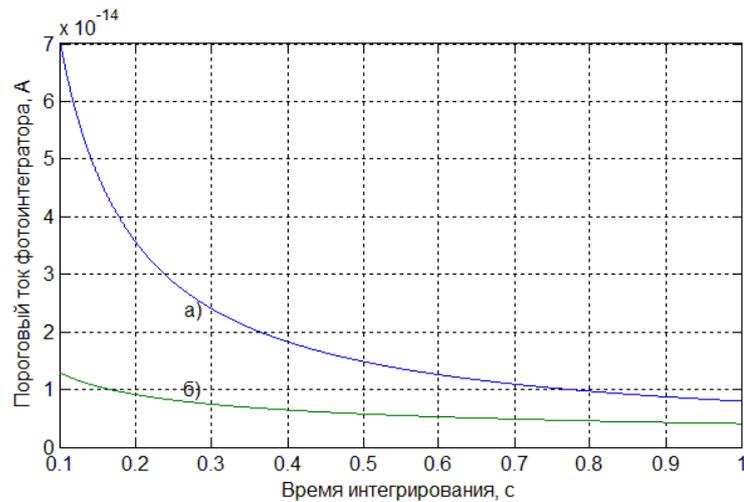


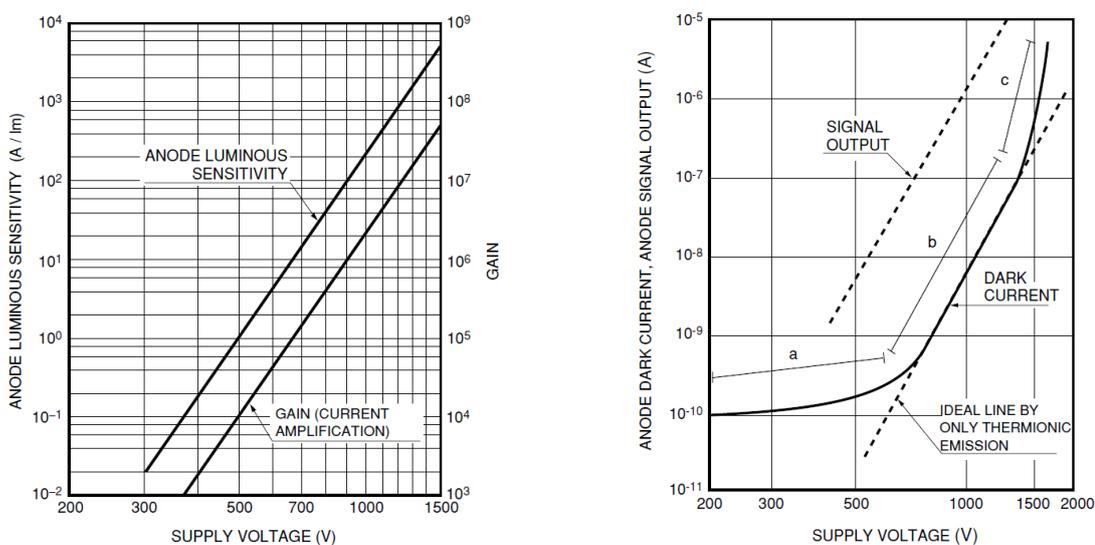
Рис. 45. Зависимость порогового тока от времени интегрирования: а) с учетом вклада шумовой э.д.с. и б) без учета вклада шумовой э.д.с.

Шумовая э.д.с. влияет очень сильно на величину порогового тока интегратора.

4.9 Пороговая чувствительность к световому потоку фотоинтегратора на основе фотоэлектронного умножителя.

С целью повышения чувствительности фотоприемного устройства нефелометра базового детектора газоанализатора на МоЯК разработан фотоинтегратор с использованием в качестве фоточувствительного элемента фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) на основе модуля Н6780 фирмы Hamamatsu [48]. Фотосенсорный модуль Н6780, кроме миниатюрного фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), содержит встроенный высоковольтный источник. Высоковольтное анодное напряжение задается управляющим напряжением 0,25 – 0,9 В.

Зависимости основных параметров модуля ФЭУ от анодного напряжения представлены на рисунке 46.



а) Зависимость анодной чувствительности S_a и усиления μ ФЭУ от анодного напряжения

б) Зависимость анодного темного тока I_{da} ФЭУ от анодного напряжения

Рис. 46. Зависимость параметров модуля ФЭУ от анодного напряжения [49].

Зависимость анодного темнового тока I_{da} ФЭУ от анодного напряжения разделена на три специфических участка, на которых преобладают: а) ток утечки, б) термоэлектронная эмиссия фотокатода и с) автоэлектронные разряды и сцинтилляции стеклянного корпуса и электродов. Режим б) характеризуется максимальным отношением сигнал/шум и является оптимальным для работы ФЭУ.

ФЭУ обладает следующими техническими характеристиками:

- Анодная чувствительность к световому потоку $S_a = 4,3 \cdot 10^4 \text{ A/Bm}$,
- Анодный темновой ток $I_{da} = 0,2 \text{ нА}$,
- Максимальное усиление $\mu = 1 \cdot 10^6$,
- Динамическая емкость $C_{ФЭУ} = 0,5 \text{ пФ}$,
- Диаметр эффективной фоточувствительной площадки 8 мм,
- Напряжение источника питания +15 В,
- Размеры 25·50·18 мм.

Для учета шумовых источников ФЭУ к вышеописанным источникам шума добавляются два источника дробовых шумов: дробовый шум сигнального тока I_c и шум темнового анодного тока I_{da} . Спектральная плотность дробового шума термоэмиссионного тока катода I_k рассчитываются по известной формуле Шоттки: $S_k = 2qI_k$, средний квадрат шумового термоэмиссионного тока $\bar{i}_{op}^2 = 2qI_k \Delta f$. Флюктуации эмиссионного тока первого динода ФЭУ вызваны флюктуациями как фотокатодного тока, так и тока вторичной эмиссии $\bar{i}_{д1}^2 = (i_{op} \delta_1)^2 + 2qI_k \Delta f$, где δ_1 и $i_{д1}$ - коэффициент усиления (коэффициент вторичной эмиссии) и ток первого динода [50]. Поскольку $i_{д1} = I_k \delta_1$,

$$\bar{i}_{д1}^2 = 2qI_k \Delta f \delta_1^2 + 2qI_k \delta_1 \Delta f = \bar{i}_{op}^2 \delta_1 (\delta_1 + 1) \quad (86)$$

Шум эмиссионного тока второго динода $\bar{i}_{д2}^2 = \bar{i}_{op}^2 \delta_1 \delta_2 (1 + \delta_2 + \delta_1 \delta_2)$,

где δ_2 - коэффициент усиления второго каскада.

На выходе умножительной системы из n каскадов

$$\bar{I}_{\partial p}^2 = \bar{i}_{\partial p}^2 (1 + \delta_n + \dots + \delta_n \delta_{n-1} \dots \delta_1) \prod_{j=1}^n \delta_j \quad (87)$$

В случае равенства коэффициентов усиления всех каскадов δ

$$\bar{I}_a^2 \approx \bar{i}_{\partial p}^2 \mu^2, \text{ где } \mu = \delta^n$$

Спектральная плотность среднего квадрата дробового шума сигнального и темнового анодных токов ФЭУ определяется выражением:

$$S_N = 2q(I_a + I_{da})\mu \quad (88)$$

Таким образом, средний квадрат суммарного шумового напряжения на выходе ФЭУ-интегратор определяется выражением:

$$\bar{U}_{u\Omega}^2 = 2q \left((I_a + I_{da})\mu + I_{OY} + 2 \frac{kT}{q} \left(\frac{1}{R_{OY}} + \frac{1}{R_{\Phi\text{ЭУ}}} \right) \right) \cdot \frac{T_{\text{int}}}{C_H^2} + \frac{\overline{e_{u0}^2} \varpi_1 (C_H + C_{\Phi\text{ЭУ}})}{2C_H}, \quad (89)$$

где введены новые обозначения $R_{\Phi\text{ЭУ}}$ и $C_{\Phi\text{ЭУ}}$ - входные емкость и сопротивление ФЭУ.

Выходное напряжение определяется переходной характеристикой интегратора:

$$\bar{U}_c^2 = \bar{I}_a^2 \cdot \frac{T_{\text{int}}^2}{C_H^2} \quad (90)$$

Отношение сигнал/шум на выходе фотоинтегратора:

$$\left(\frac{S}{N} \right)^2 = \frac{\bar{U}_c^2}{\bar{U}_{u\Omega}^2} = \frac{I_a^2 \cdot T_{\text{int}}}{2q \left((I_a + I_{da})\mu + I_{OY} + 2 \frac{kT}{q} \left(\frac{1}{R_{OY}} + \frac{1}{R_{\Phi\text{ЭУ}}} \right) \right) + \frac{\overline{e_{u0}^2} \varpi_1 C_H (C_H + C_{\Phi\text{ЭУ}})}{2 \cdot T_{\text{int}}}} \quad (91)$$

Значение коэффициента усиления по току ФЭУ μ достигает величины порядка 10^6 , поэтому выражение сильно упрощаются

$$\left(\frac{S}{N} \right)^2 = \frac{\bar{U}_c^2}{\bar{U}_{u\Omega}^2} = \frac{I_a^2 \cdot T_{\text{int}}}{2q(I_a + I_{da})\mu} \quad (92)$$

Пороговая чувствительность определяется как входная оптическая

мощность, при которой средний квадрат выходного напряжения равен среднеквадратичному напряжению шума на выходе системы, то есть отношение сигнал/шум (S/N) равно 1. С учетом соотношения $\Phi = \frac{I_a}{S_a}$, где Φ - падающая световая мощность, S_a - анодная чувствительность ФЭУ, пороговая чувствительность Φ_n определяется из выражения:

$$\frac{(S_a \cdot \Phi_n)^2}{2q(S_a \cdot \Phi_n + I_{da}) \cdot \mu \cdot \frac{1}{T_{\text{int}}}} = 1 \quad (93)$$

Решая квадратное уравнение относительно переменной $S_a \cdot \Phi_n$, получаем выражение для пороговой чувствительности ФЭУ с интегратором:

$$\Phi_n = \frac{q \cdot \mu \cdot \frac{1}{T_{\text{int}}}}{S_a} + \frac{\sqrt{\left(q \cdot \mu \cdot \frac{1}{T_{\text{int}}}\right)^2 + 2qI_{da}\mu \frac{1}{T_{\text{int}}}}}{S_a} \quad (94)$$

Если возможно пренебречь дробовыми шумами сигнального тока, выражение упрощается:

$$\Phi_n = \frac{1}{S_a} \sqrt{\frac{2qI_{da}\mu}{T_{\text{int}}}} \quad (95)$$

На рисунке 47 представлена зависимость пороговой чувствительности от времени интегрирования без учета дробовых шумов фототока а) и с их учетом б).

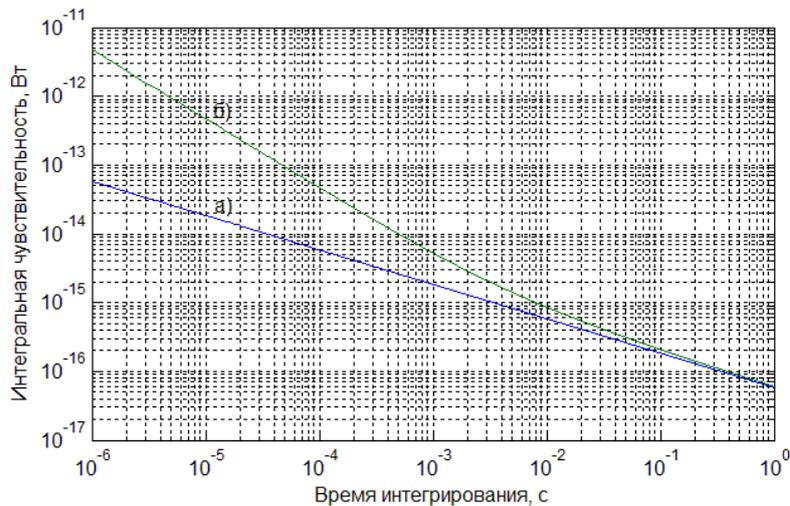


Рис. 47. Зависимость пороговой чувствительности ФЭУ
 а) без учета дробовых шумов фототока и б) с учетом дробовых шумов

Дробовые шумы ФЭУ следует учитывать при временах интегрирования, меньших десятых долей секунды.

4.10 Сравнение пороговой чувствительности ФПУ на основе ФЭУ и фотодиода.

Пороговая чувствительность фотоприемного устройства на основе фотодиода с интегратором при времени интегрирования 1 с, как представлено на рисунке 47, составляет значение $\Phi_{\text{нор-фд}} = 0.9 \cdot 10^{-14} \text{ Вт}$.

В случае использования ФЭУ пороговая чувствительность ФПУ зависит от анодного напряжения ФЭУ. Для расчета чувствительности ФПУ на ФЭУ в выражение $\Phi_n = \frac{1}{S_a} \sqrt{\frac{2qI_{da}\mu}{T_{\text{int}}}}$ необходимо для различных анодных напряжений подставлять значения S_a , μ и I_{da} из графиков рисунка 46. Полученная зависимость для времени интегрирования 1 с представлена на рисунке 48.

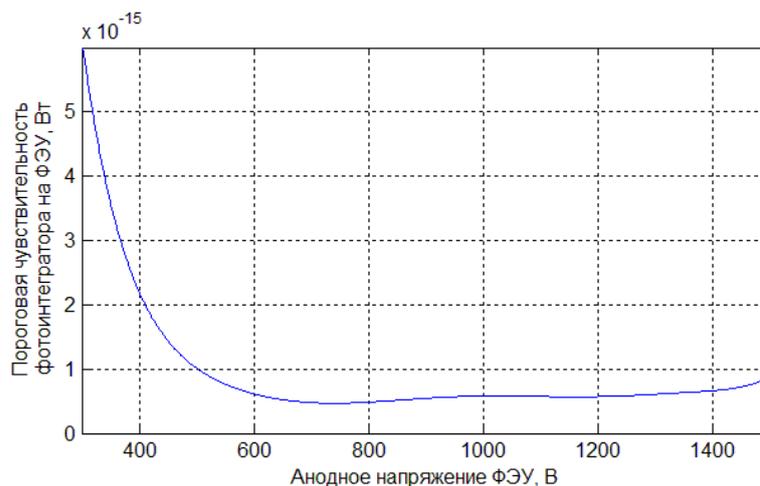


Рис. 48. Пороговая чувствительность фотоинтегратора на ФЭУ.

Минимальное значение пороговой чувствительности составляет значение $\Phi_{\text{пор_ФЭУ}} = 0.48 \cdot 10^{-15} \text{ Вт}$ при анодном напряжении 700 В. С увеличением анодного напряжения снижается время наработки ФЭУ, поэтому целесообразно несколько уменьшить анодное напряжение по сравнению с оптимальным. Установленное значение анодного напряжения в фотоприемном устройстве нефелометра базового детектора МоЯК составляет 600 В.

Таким образом, реально достижимый выигрыш по чувствительности от использования ФЭУ по сравнению с фотоинтегратором на фотодиоде составляет величину всего в 18 – 30 раз, что полностью согласуется с [51].

Выводы:

1. Чувствительность к световому потоку фотоприемных устройств оптико-электронных систем как с регистрацией текущего значения оптического сигнала, так и с накоплением сигнала (фотоинтеграторы), может быть определена методом эквивалентных шумовых схем на основе временных представлений с использованием свертки автокорреляционной функции и импульсной характеристики цепи.

Глава 5. Сравнение экспериментальных и расчетных значений оптико-электронных параметров детектора МоЯК

К оптико-электронным параметрам детектора МоЯК, определяющим предельную способность газоанализатора к определению концентрации детектируемых веществ, относятся чувствительность фотоприемного устройства нефелометра, светорассеяние воздухом в фотометрируемом объеме и светорассеяние одной аэрозольной частицей, в центре которой находится молекула вредного детектируемого вещества. Темновой фототок, светорассеяние воздухом и аэрозольными частицами измерено на базовом детекторе МоЯК, подробно описанном в следующей главе.

Пороговая чувствительность. На рисунке 49 представлен внешний вид экранного интерфейса газоанализатора в режиме измерения темнового тока фотоприемного устройства на основе ФЭУ Н6780 и интегратора фототока IVC102. График представляет собой многократно повторяемые значения фототока (при времени интегрирования 1 с) в течении 290 с, которые фиксируются при пропускании газа-носителя через лабораторную установку. Красным и белым цветами записаны две реализации измерений.

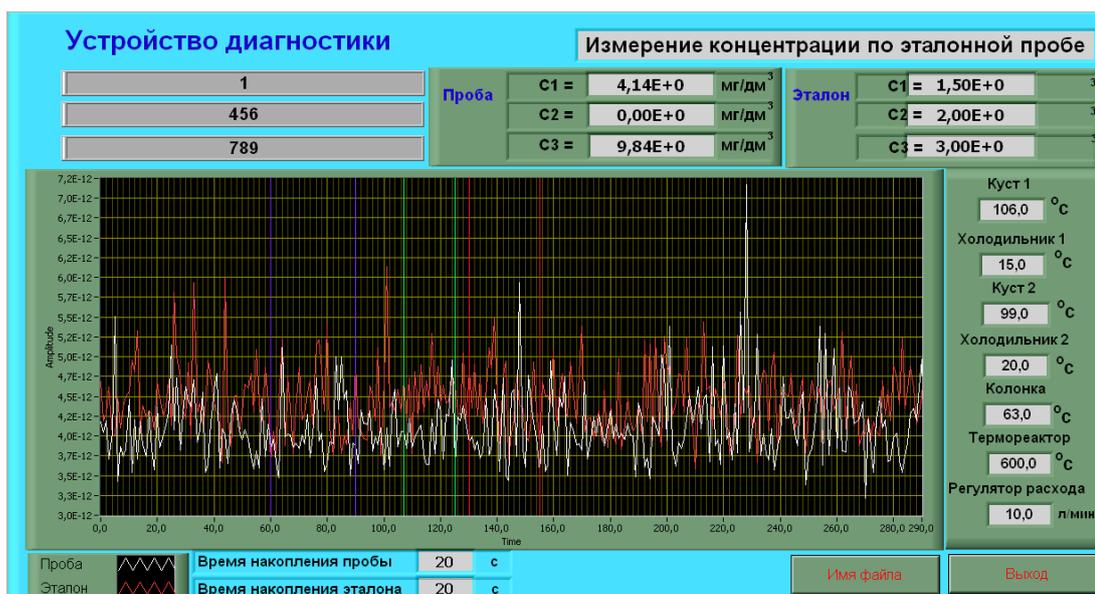


Рис. 49. Темновой фототок ФПУ нефелометра с ФЭУ.

Величина порогового фототока, соответствующего пороговой чувствительности, определяется через размах шумовой дорожки и имеет значение $I_{0\text{эксн}} = 1.8 \cdot 10^{-12} \text{ A}$. При рабочем анодном напряжении 600 В усиление $\mu = 4 \cdot 10^4$, анодная чувствительность $S_a = 4 \text{ A/Лм}$, $I_{da} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ A}$. Анодная крутизна в единицах А/Лм соответствует величине анодной крутизны в А/Вт в соответствии с выражением: $S_a[\text{A/Лм}] = K_m \cdot S_a[\text{A/Вт}]$, где коэффициент пересчета $K_m = 683 \text{ Вт/Лм}$ [49]. Таким образом, $S_a = 4 \text{ A/лм}$ соответствует значению $S_a = 4 \cdot 683 = 2730 \text{ A/Вт}$. Пороговая чувствительность составляет значение $\Phi_{\text{пор-эксн}} = \frac{I_{0\text{эксн}}}{S_a} = \frac{1.8 \cdot 10^{-12}}{2730} = 0.66 \cdot 10^{-15} \text{ Вт}$.

Теоретическое значение пороговой чувствительности определяется выражением $\Phi_{\text{пор-теор}} = \frac{1}{S_a} \sqrt{\frac{2qI_{da}\mu}{T_{\text{int}}}}$, что составляет при анодном напряжении 600 В величину $\Phi_{\text{пор-теор}} = 0.59 \cdot 10^{-15} \text{ Вт}$.

Светорассеяние воздухом. Для экспериментального определения светорассеяния воздухом в фотометрируемом объеме нефелометра проведен эксперимент по измерению фототока нефелометра при различных давлениях. На рисунке 50 записан фототок светорассеяния малогабаритного нефелометра при давлении воздуха в камере 1 атм (верхняя кривая) и 0,22 атм (нижняя кривая).

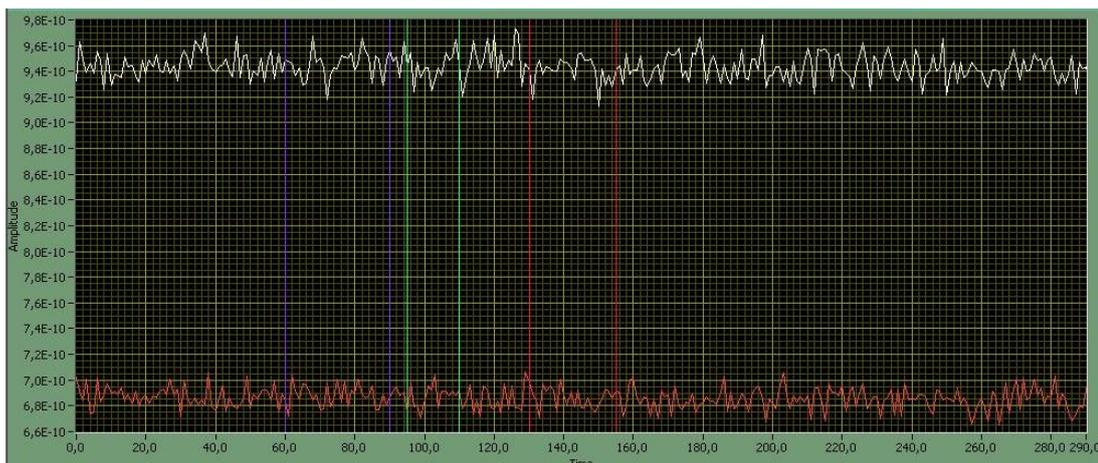


Рис. 50. Фототок светорассеяния воздухом при давлении 1 атм. (верхний график) и 0.22 атм. (нижний график).

Экспериментальная зависимость фототока светорассеяния воздухом от давления в камере нефелометра представлена на рисунке 51.

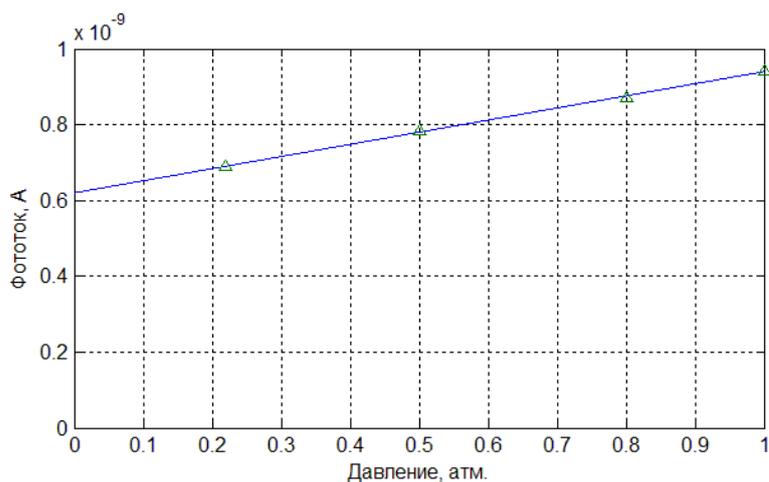


Рис. 51. Зависимость фототока светорассеяния воздухом от давления в камере нефелометра

При нулевом давлении в камере молекулы воздуха отсутствуют, и фототок полностью определяется паразитной фоновой засветкой от стенок нефелометра. Значение фототока засветки составляет величину $I_{\text{эсп_засветки}} = 0.62 \cdot 10^{-9} \text{ A}$, фототок светорассеяния воздухом равен $I_{\text{эсп_воздуха}} = 0.3 \cdot 10^{-9} \text{ A}$. Оптическая мощность, соответствующая фототоку светорассеяния, определяется через анодную чувствительность ФЭУ:

$$\Phi_{\text{эксп_воздуха}} = \frac{I_{\text{эксп_воздуха}}}{S_a} = \frac{0.3 \cdot 10^{-9}}{2730} = 0.11 \cdot 10^{-12} \text{ Вт.}$$

Теоретическое значение оптической мощности, соответствующее светорассеянию воздухом в камере нефелометра, определяется выражением (22), и равно $\Phi_{\text{теор_воздуха}} = 0.1 \cdot 10^{-12} \text{ Вт}$. Таким образом, экспериментальное и теоретическое значение мощности оптического излучения светорассеяния воздухом в фотометрируемом объеме нефелометра соответствуют друг другу, что подтверждает правильность теоретического расчета.

Светорассеяние аэрозольной частицей. Для экспериментального измерения светорассеяния одной аэрозольной частицей поток газ-носителя с известной счетной концентрацией аэрозольных частиц подавался в малогабаритный аэрозольный фотометр и регистрировалось приращение рассеянного светового потока. Экспериментально измеренное значение оптической мощности светорассеяния одной аэрозольной частицей составило $\Phi_{\text{эксп_частицы}} = 0.38 \cdot 10^{-12} \text{ Вт}$.

Теоретическое значение оптической мощности, соответствующее светорассеянию одной аэрозольной частицей, определяется выражением (19) и равно $\Phi_{\text{теор_частицы}} = 0.35 \cdot 10^{-12} \text{ Вт}$.

Результаты расчетов и экспериментальных измерений сведены в таблицу 2:

Таблица 2

	Теория	Эксперимент
Пороговая чувствительность	$\Phi_{\text{пор_теор}} = 0.59 \cdot 10^{-15} \text{ Вт}$	$\Phi_{\text{пор_эксп}} = 0.66 \cdot 10^{-15} \text{ Вт}$
Светорассеяние воздухом	$\Phi_{\text{теор_воздуха}} = 0.1 \cdot 10^{-12} \text{ Вт}$	$\Phi_{\text{эксп_воздуха}} = 0.11 \cdot 10^{-12} \text{ Вт}$
Светорассеяние одной аэрозольной частицей	$\Phi_{\text{теор_частицы}} = 0.35 \cdot 10^{-12} \text{ Вт}$	$\Phi_{\text{эксп_частицы}} = 0.38 \cdot 10^{-12} \text{ Вт}$

Выводы:

1. Экспериментально измеренные значения мощности светорассеяния аэрозольными частицами и воздухом в фотометрируемом объеме малогабаритного аэрозольного фотометра превышают теоретически рассчитанные значения всего на 8-10%, что для термодинамических величин, каковыми являются молекулярное светорассеяние воздухом и аэрозольными частицами, считается измерениями с высокой степенью точности.

2. Использование ФЭУ и интегратора в составе фотоприемного устройства нефелометра детектора МоЯК позволяет калибровать газоанализатор по светорассеянию воздуха в фотометрическом объеме камеры нефелометра.

3. Улучшение конструкции малогабаритного аэрозольного фотометра и его оптико-электронной части позволили достигнуть предела обнаружения целевого компонента газоанализатора на уровне спонтанной нуклеации ядрообразования, а не предельной чувствительности оптико-электронной системы.

Глава 6. Программно-аппаратный блок управления, регистрации и обработки информации газоанализатора на МоЯК.

6.1 Автоматическое управление в газоанализаторе

Газоанализаторы, основанные на детектировании молекулярных ядер конденсации (МоЯК), обладают наивысшей чувствительностью к определенным классам детектируемых веществ. Суть метода МоЯК, как указывалось выше, состоит в ряде физико-химических воздействий (химические реакции, облучение, нагревание, охлаждение) на поток газаносителя, содержащего детектируемые вещества. Результатом этих воздействий является образование достаточно крупных аэрозольных частиц, светорассеяние которых пропорционально концентрации детектируемого вещества [1]. Осуществление указанных воздействий, прием и обработка сигнала светорассеяния требуют создания специального программно-аппаратного блока.

В настоящей главе рассмотрены вопросы разработки программно-аппаратного блока управления, регистрации и обработки информации (УРОИ), включающего высокочувствительный фотометр для измерения фототока светорассеяния аэрозольными частицами на основе интегрирующего усилителя. Блок УРОИ имеет схожее построение для газоанализаторов на различные детектируемые вещества, для определенности в настоящей главе рассмотрен блок УРОИ для газоанализаторов на отравляющие вещества иприт и люизит [52].

Функциональная схема автоматического управления параметрами и режимами функциональных узлов газоанализатора, реализуемого блоком управления, регистрации и обработки информации (УРОИ), представлена на рисунке 52.

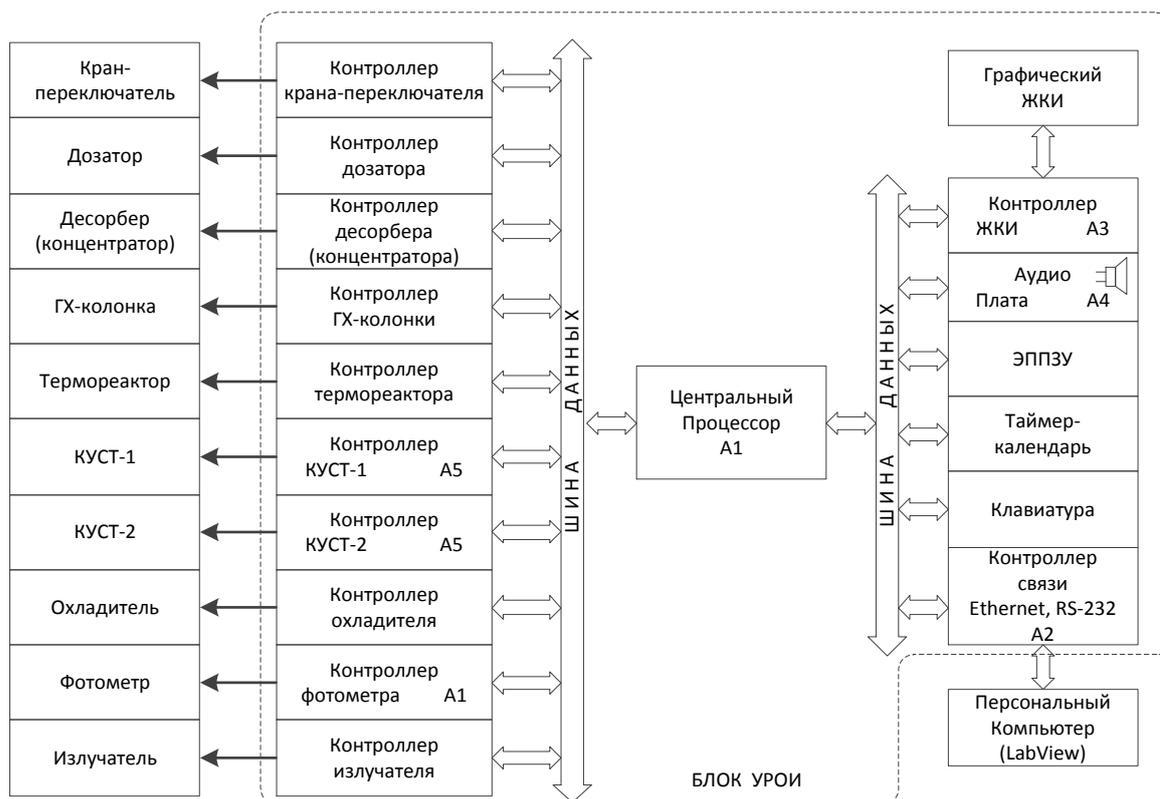
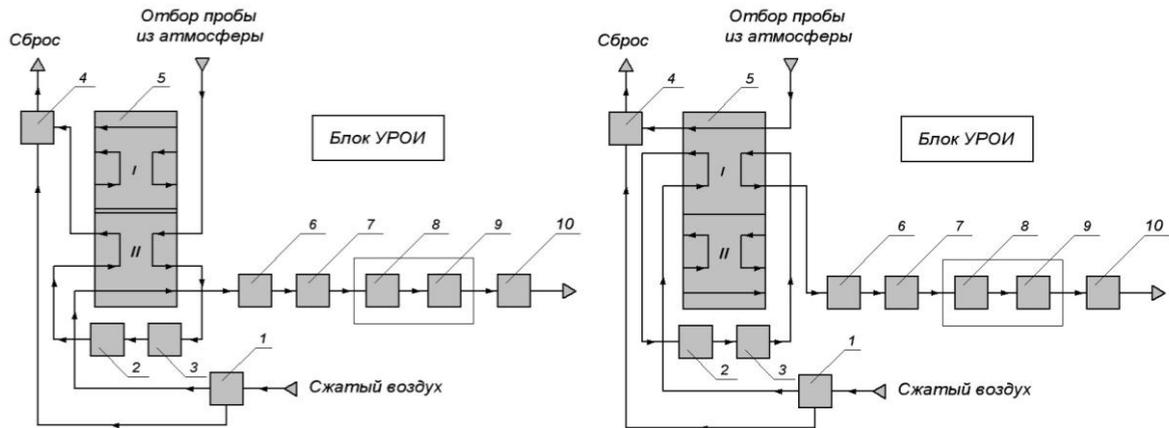


Рис. 52. Схема автоматического управления параметрами и режимами функциональных узлов газоанализатора

Программно-аппаратный блок УРОИ управляет конденсационными устройствами, охладителем, ГХ-колонкой, термореактором, краном-переключателем, дозатором, фотометром, устройством пробоотбора и десорбции, осветителем, контролирует основные параметры ГА. Блок УРОИ измеряет: темновой ток фотоприемного устройства, фототок светорассеяния от фона спонтанного ядрообразования и фототок светорассеяния аэрозольными частицами в нефелометре, автоматически вычисляет измеряемую концентрацию иприта (люизита), в случае превышения ПДК_{р.з.} выдает звуковой и световой сигнал, управляет отображением информации и клавиатурой, с помощью которой задаются режимы работы прибора. Блок УРОИ осуществляет передачу данных на персональный компьютер по локальной сети Ethernet и протоколу RS-232. На персональном компьютере реализован экранный интерфейс для

установки и контроля режимов, температур, параметров блоков газоанализатора и вывода на график фототока светорассеяния аэрозольными частицами.

Блок УРОИ задает в соответствии с алгоритмом работы газоанализатора два основных режима: «отбора пробы» (рисунок 53 а) и «анализа пробы» (рисунок 53 б) [53].



а) Режим «отбора пробы» (положение кран-переключателя II) б) Режим «анализа пробы» (положение кран-переключателя I)

Рис. 53. Функциональная схема газоанализатора иприта:

1 – блок подготовки газа-носителя (воздуха); 2 – диффузионный дозатор микроконцентрации иприта; 3 – концентратор; 4 – эжектор; 5 – кран-переключатель потоков; 6 – газохроматографическая колонка; 7 – терморектор; 8 – проявляющее конденсационное устройство; 9 – укрупняющее конденсационное устройство; 10 – фотоэлектрический аэрозольный нефелометр

В режиме «отбора пробы» поток анализируемого воздуха проходит концентратор (3), где детектируемые примеси накапливаются, и покидает газоанализатор через эжектор (4). В режиме «анализа пробы» поток анализируемого воздуха сразу выводится из газоанализатора через эжектор (4), а блок УРОИ формирует импульс тока, быстро разогревающий концентратор до 500°, в результате чего осуществляется десорбция накопленной в концентраторе в режиме «отбора пробы» дозы

отравляющего вещества. Десорбированная доза подхватывается газом-носителем (сжатый воздух) и последовательно проходит газохроматографическую колонку (6), термореактор (7), проявляющее (8) и укрупняющее (9) конденсационные устройства. Блок УРОИ задает и поддерживает в перечисленных устройствах температуру с высокой точностью: 37-39° в газохроматографической колонке, 600-700° в термореакторе, 98-103° в испарителях конденсационных устройств, 15-20° в холодильнике. В результате молекулы отравляющего вещества обрастают молекулами проявляющего (триэтаноламин) и укрупняющего (диизобутилфталат) веществ и преобразуются в частицы монодисперсного аэрозоля размером ~0,25 мкм.

Поток аэрозольных частиц поступает в нефелометрический фотометр (10), в котором происходит рассеяние света аэрозольными частицами. Конструкция фотометра представлена в [31]. В качестве облучающего источника света используется лазер с излучением в красной области видимого спектра. Светорассеяние в фотометре определяется размером аэрозольных частиц и спектральной характеристикой облучающего оптического излучателя. Поскольку размер аэрозольных частиц соизмерим с длиной волны оптического излучения, расчет мощности рассеянного поля, принимаемого фотоприемным устройством, проводится на основании теории Ми [35].

Для обеспечения высокой чувствительности по фототоку светорассеяния в фотометре применено фотоприемное устройство на основе интегратора входного тока (микросхема IVC102). Упрощенная принципиальная схема фотоинтегратора с контроллером приведена на рисунке 54, временные рабочие диаграммы – на рисунке 55.

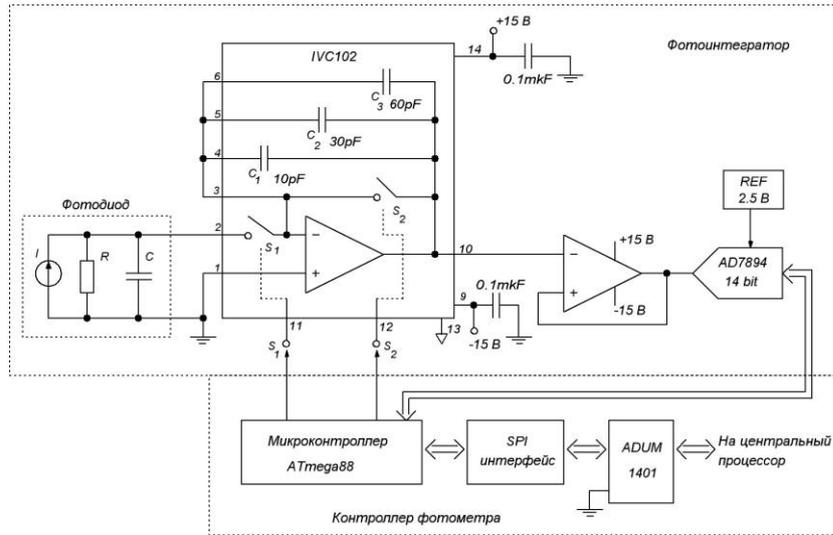


Рис. 54. Упрощенная принципиальная схема фотointегратора с контроллером фотометра

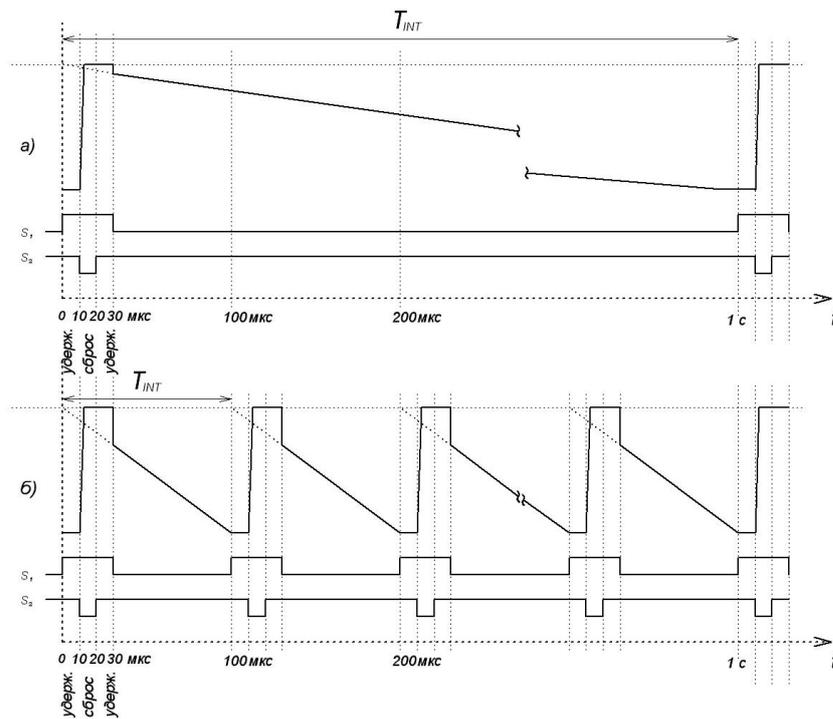


Рис. 55. Временные диаграммы фотointегратора

Выходной сигнал интегратора определяется выражением

$$U_{OUT} = -\frac{1}{C_{INT}} \int I_{INT}(t) dt. \quad (96)$$

Для случая медленно меняющегося фототока за время интегрирования выражение для выходного напряжения упрощается
$$U_{OUT} = -\frac{I_{INT} \cdot T_{INT}}{C_{INT}}.$$

Контроллер, выполненный на основе микропроцессора ATmega88, формирует сигналы управления ключами S_1 и S_2 , принимает цифровой код фототока с АЦП и передает его по шине SPI на центральный процессор.

При малых концентрациях детектируемых веществ в пробе (рисунок 55а), соответствующих малым уровням рассеянной оптической мощности в нефелометре, за время измерения $T_{INT} = 1$ с выходной сигнал фотоинтегратора изменяется от 0 до уровня $\pm U_{OUT_MAX}$. Частота оцифровки фототока в АЦП установлена 100 кГц, соответственно за время 1 с осуществляется 10^5 цифровых отсчетов. При поступлении в процессор цифрового кода, соответствующего $\pm U_{OUT_MAX}$, процессор сбрасывает фотоинтегратор в начальное (нулевое) состояние. Для больших значений концентраций в пробе (рисунок 55б), соответствующих значительным уровням рассеянной оптической мощности в нефелометре, цифровой код АЦП, соответствующий $\pm U_{OUT_MAX}$, формируется за время, значительно меньшее 1 с. Верхняя граница динамического диапазона измеряемого фототока соответствует минимальной длительности интегрирования $T_{INT} = 100$ мкс. За это время формируется всего 5÷6 отсчетов, но зато количество измерений за 1 с достигнет значения 10^4 . Центральный процессор при получении каждого отсчета определяет тангенс угла наклона зависимости фототока от времени и рассчитывает фототок в соответствии с выражением:
$$I_{IN} = -\frac{\Delta U_{OUT}}{\Delta T_d} \cdot C_{INT},$$
 где ΔT_d - интервал дискретизации по времени, равный 10 мкс, ΔU_{OUT} - приращение выходного напряжения за один интервал дискретизации. Применение метода наименьших квадратов и определение накапливаемых сумм после каждого

измерения позволяет существенно увеличить точность измерения. Максимальное значение измеряемого фототока определяется приращением выходного напряжения на величину U_{OUT_MAX} за время 100 мкс и составляет

$$I_{IN_MAX} = -\frac{10B}{100\text{мкс}} \cdot 100\text{пф} = -10\text{мкА}. \text{ Минимальное значение измеряемого}$$

фототока определяется как приращение выходного напряжения в один уровень квантования АЦП за время 1с и составляет

$$I_{IN_MIN} = -\frac{10B}{2^{N-1} \cdot 1\text{с}} \cdot 100\text{пф} \approx -60\text{фА}, \text{ где } N - \text{ разрядность АЦП, равная 14-ти.}$$

Таким образом, диапазон измерения фототоков, определяемый разрядностью аналого-цифрового преобразования, равен

$$D = \frac{I_{IN_MAX}}{I_{IN_MIN}} \approx 160 \cdot 10^6 \approx 160\text{дБ}$$

6.2 Устройство блока УРОИ и принцип его работы

На плате центрального процессора помимо центрального процессора А1 располагается еще четыре микропроцессора А2÷А5 (рисунок 52), обеспечивающие следующие функции: связь с удаленным компьютером по локальной сети Ethernet и каналу RS-232; вывод графической и алфавитно-цифровой информации на жидкокристаллический индикатор (ЖКИ); ввод параметров и команд управления в блок УРОИ с помощью специальной пленочной клавиатуры; обеспечение звукового сопровождения; управление работой КУСТов и исполнительных устройств.

Центральный процессор А1 ATmega103 управляет работой всего блока УРОИ. При этом связь со всеми микропроцессорами на плате осуществляется по интерфейсу SPI. По этому же интерфейсу осуществляется и программирование всех микропроцессоров, входящих в блок. Данный тип процессора включает в себя шесть 8-ми разрядных портов с возможностью программирования назначения каждого контакта

соответствующего порта. Процессор имеет в своем составе FLASH память объемом 128 Кбайт, ОЗУ-512 байт, последовательный порт, порт SPI. Наличие памяти дает возможность хранить в ней не только рабочую программу, но и данные, получаемые во время измерения и управления блоком УРОИ.

Один из портов центрального процессора A1 представляет собой 8-ми канальный 10-ти разрядный аналого-цифровой преобразователь (АЦП). Один канал этого АЦП используется для ввода аналогового сигнала с фотометра. Остальные каналы АЦП используются для измерения и контроля напряжения источников питания через соответствующие преобразователи уровня.

Центральный процессор A1 по интерфейсу I²C имеет связь с таймером и электрически перепрограммируемым запоминающим устройством (ЭППЗУ). Микросхема таймера - календаря имеет независимое питание от литиевой батареи, что позволяет вести отсчет реального времени и выдавать его в процессе измерения параметров системы и управления блоком УРОИ.

Электрически перепрограммируемое последовательное запоминающее устройство (ЭППЗУ) имеет объем 2 Кбайта. Оно предназначено для хранения индивидуальных параметров системы и текущих установочных данных. Записанные в микросхему данные не стираются при выключении питания и могут меняться оператором.

Один из портов центрального процессора A1 используется для считывания вводимой информации с пленочной клавиатуры, электрически организованной в матрицу 3x6.

Центральный процессор A1 по шине SPI управляет контроллером аудиосопровождения A4.

По интерфейсу SPI осуществляется управление контроллером

графического жидкокристаллического индикатора А3. Этот контроллер выполнен на цифровом сигнальном процессоре типа ADSP2185, который работает на частоте 16,000 МГц. Процессор работает по программе, записанной в микросхеме собственного постоянного запоминающего устройства объемом 128 кбайт. Процессор имеет встроенную оперативную память данных объемом 16К 16-ти разрядных слов и программ 16К 24-х разрядных слов, что позволило создать многооконную систему отображения алфавитно-цифровой и графической информации. Этим же процессором А3 осуществляется управление контрастностью и электролюминесцентной подсветкой модуля ЖКИ.

Связь оператора с системой может быть организована с удаленного компьютера по сети Ethernet и RS - 232. Для обслуживания интерфейса RS - 232, выполненном на микросхеме ADM211, используется 8-ми разрядный порт микропроцессора А2 типа AT90S8515, созданный также на основе RISC архитектуры. Процессор имеет в своем составе четыре 8-разрядных порта с возможностью программирования назначения каждого контакта соответствующего порта, FLASH память объемом 8 Кбайт, ОЗУ-256 байт, последовательный порт, интерфейс SPI. Один из портов процессора А2 используется как регистр управления переключением диапазонов фотометра. Другой порт этого же процессора А2 предназначен для формирования и включения сигналов звуковой и световой сигнализации.

Для управления работой КУСТов используется процессор А5, выполненный на аналогичной микросхеме AT90S8515. К процессору А5 подключено четыре 16-ти разрядных дельта-сигма аналого-цифровых преобразователя AD7706, которые служат для измерения температуры. Датчиком температуры являются платиновые терморезисторы, обладающие высоким температурным коэффициентом сопротивления и высокой стойкостью к окислению. Используемые в данном блоке АЦП

имеют высокоомный дифференциальный вход, что позволяет подключить датчик температуры непосредственно к АЦП без предварительного усилителя. Измерение входного сигнала происходит в диапазоне $0 \div 1,25 В$, который задается программно в АЦП микропроцессором. При 16 разрядном преобразовании цена младшего разряда соответствует $19 мкВ$. Наличие в АЦП цифрового фильтра и последующее усреднение получаемых данных микропроцессором за $1 с$ позволяет получить ошибку в определении температуры менее $0,1$ градуса. Цифровой фильтр программируется на частоту среза $13,1 Гц$ (частота измерения $50 Гц$).

Через один из портов этого же процессора А5 осуществляется и управление исполнительными механизмами газоанализатора: клапанами, дозатором, насосом и десорбером.

Графический модуль ЖКИ DG-24128 имеет габаритные размеры - $144 \times 104 \times 12,5 мм$. При этом видимое поле для отображения информации - $114 \times 64 мм$, а размер точки - $0,4 \times 0,4 мм$. Для получения более высокого контраста выводимого графического изображения или текста используется электролюминесцентная подсветка.

6.3 Алгоритм работы газоанализатора

Основной режим эксплуатации разработанных газоанализаторов - автоматический, с циклическим отбором и анализом пробы наружного воздуха. По истечении заданного времени подготовки (обычно $20 мин$ после включения прибора), газоанализатор переходит в режим автоматического анализа, при этом по командам блока УРОИ осуществляется ряд последовательных операций:

1. Контрольный нагрев концентратора для очистки его от случайных загрязнителей.
2. Отбор в концентратор пробы с «опорной» концентрацией из

диффузионного дозатора. Количество адсорбированного в концентраторе вещества $M_1 = \Phi \cdot \tau_1$ (мг), где Φ - диффузионный поток от дозатора, мг/мин; τ_1 - время поступления примеси в концентратор, мин.

3. Десорбция примеси из концентратора при нагревании в поток газ-носителя и хроматографический анализ десорбированной пробы. Хроматографический пик фиксируется детектором МоЯК. Процессор «считает» в заданном «окне» времени площадь пика S_1 , соответствующую массе примеси M_1 , и запоминает ее значение.

4. Отбор пробы из атмосферного воздуха.

5. Анализ пробы атмосферного воздуха. Проводится аналогично операции 3: кратковременный нагрев концентратора и запись хроматограммы. В том же «окне» процессор «считает» площадь пика анализируемой примеси S_2 и вычисляет соответствующую ей массу вещества $M_2 = M_1 \frac{S_2}{S_1}$ (мг) и его концентрацию $C = \frac{M_2}{V \cdot \tau_2}$ (мг/дм³) в атмосфере, где V – скорость отбора пробы из атмосферы, дм³/мин; τ_2 – время пробоотбора, мин. Из этих выражений получим

$$C = \frac{\Phi \cdot \tau_1 \cdot S_2}{S_1 \cdot V \cdot \tau_2}, \quad (97)$$

причем величина диффузионного потока Φ от дозатора постоянна при данной температуре (определяется калибровкой независимым методом и вводится в память процессора).

По окончании цикла анализа его результат выдается на встроенный дисплей. Более подробная информация об условиях анализа по локальной сети Ethernet, протоколов RS-232, RS-485 может передаваться на компьютер центра управления процессом уничтожения химического оружия. Далее по команде процессора прибора повторяются циклы анализа проб из атмосферы (операции 4 и 5). Через определенные

интервалы времени (один раз в час) процессор дает команду на калибровку газоанализатора (операции 2 и 3).

Газоанализатор для определения люизита работает аналогичным образом (за исключением того, что отсутствуют операции газохроматографического разделения и пиролиза пробы).

6.4 Блок УРОИ базового детектора универсального назначения.

В газоанализаторах металло-органических соединений (в том числе карбониллов металлов) и диагностики заболеваний по выдыхаемому воздуху применен базовый детектор универсального назначения. Основные металло-органические соединения, на которые разработаны газоанализаторы на основе эффекта МоЯК: пентакарбонил железа (ПКЖ) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, тетракарбонил никеля (ТКН) $\text{Ni}(\text{CO})_4$, декакарбонил марганца (ДКМ) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, цимантрен, ферроцен.

Структурная пневматическая схема газоанализатора представлена на рисунке 56.

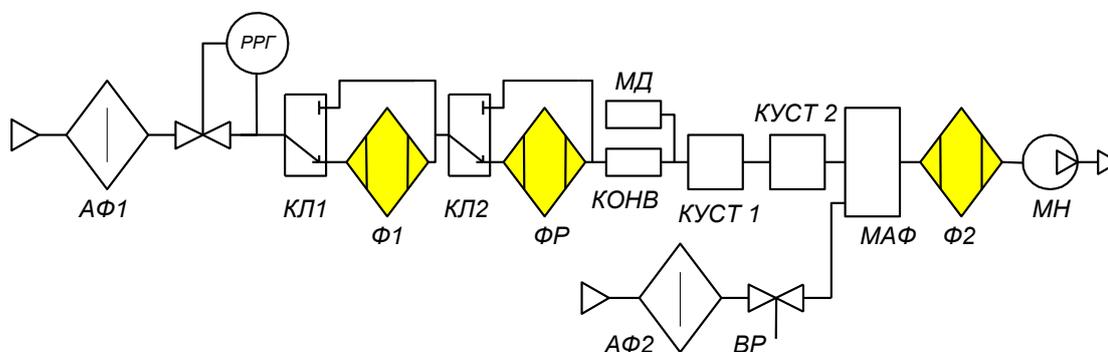


Рис. 56. Структурная пневматическая схема газоанализатора.

Поток воздуха последовательно проходит через аэрозольный микрофильтр $АФ1$, цифровой регулятор расхода газа $РРГ$, переключающий клапан $КЛ1$, который обеспечивает обход фильтра $Ф1$, переключающий клапан $КЛ2$, обеспечивающий обход фильтра разбавляющего $ФР$,

микродозатор *МД*, конвертор *КОНВ*, *КУСТ 1*, *КУСТ 2* с нагревателями и холодильниками на элементах Пельтье, малогабаритный аэрозольный фотометр *МАФ*, фильтр выходной *Ф2* и микронасос *МН*. В фотометре на выходе ФПУ интегрирующего типа формируется электрический сигнал, пропорциональный концентрации детектируемого вещества. Фотометр тщательно защищен от попадания внутрь фоновых засветок и отражений света от достаточно мощного источника света.

Алгоритм работы базового детектора универсального назначения состоит из операций а) измерение фона, б) измерение опорного сигнала от дозатора, в) измерение концентрации карбонила в атмосфере.

Для автоматической работы газоанализатора в соответствии с алгоритмом требуется управление вышеперечисленными блоками. Эти функции выполняет блок управления, регистрации и обработки информации (УРОИ). Он обеспечивает: управление исполнительными механизмами по заданному алгоритму (клапанами, насосами); возможность регулировки температур в широком диапазоне; термостатирование 5-ти функциональных блоков; управление осветителем (лазером); измерение концентрации аэрозольных частиц нефелометрическим методом фотоприемником интегрирующего типа; измерение и расчет данных, снятых с детектора; запись снятых графиков в файл компьютера; возможность работы детектора в ручном и автоматическом режимах; связь с компьютером по интерфейсу RS-232 и по локальной сети Ethernet.

Температуры должны поддерживаться в следующих диапазонах: конвертер (термореактор) – от 400 до 700⁰С; КУСТ 1 – до 140⁰С; КУСТ 2 – до 100⁰С; холодильник – от +5 до 20⁰С. Для поддержания температур с высокой точностью применен метод ПИД-коэффициентов, когда воздействие на нагревательный элемент рассчитывается пропорционально

разности ошибки установки, ее производной и интегралу. Интегральная составляющая позволяет обеспечить выход на требуемую температуру независимо от теплообмена с окружающей средой. Дифференциальная составляющая регулирует скорость отработки воздействия.

В качестве микроконтроллера, осуществляющего управление всеми модулями блока УРОИ, выбран AT91SAM9263, в состав которого входит процессор ARM926EJ-S™ ARM^R. Кроме платы микроконтроллера в блок УРОИ входят платы управления узлами (модулями): клапанами 1 и 2, холодильником 1 и 2, микродозатором, излучателем, цифровым регулятором расхода и фотоприемным устройством интегрирующего типа. Эти платы имеют в своем составе микроконтроллер AT Tiny 85, обеспечивающий работу модуля. Связь с центральным процессором обеспечивается посредством SMBus с гальванической развязкой в каждом модуле. Программное обеспечение блока УРОИ работает под оболочкой основной программы LabView. На рисунке 57 представлен вид экранного интерфейса для установки и контроля режимов, температур, параметров и вывода визуальной информации (фототока нефелометра) автоматического газоанализатора. Пик на графике свидетельствует о наличии в пробоотборе цимантрена с концентрацией $5.2 \cdot 10^{-10}$ мг/л.

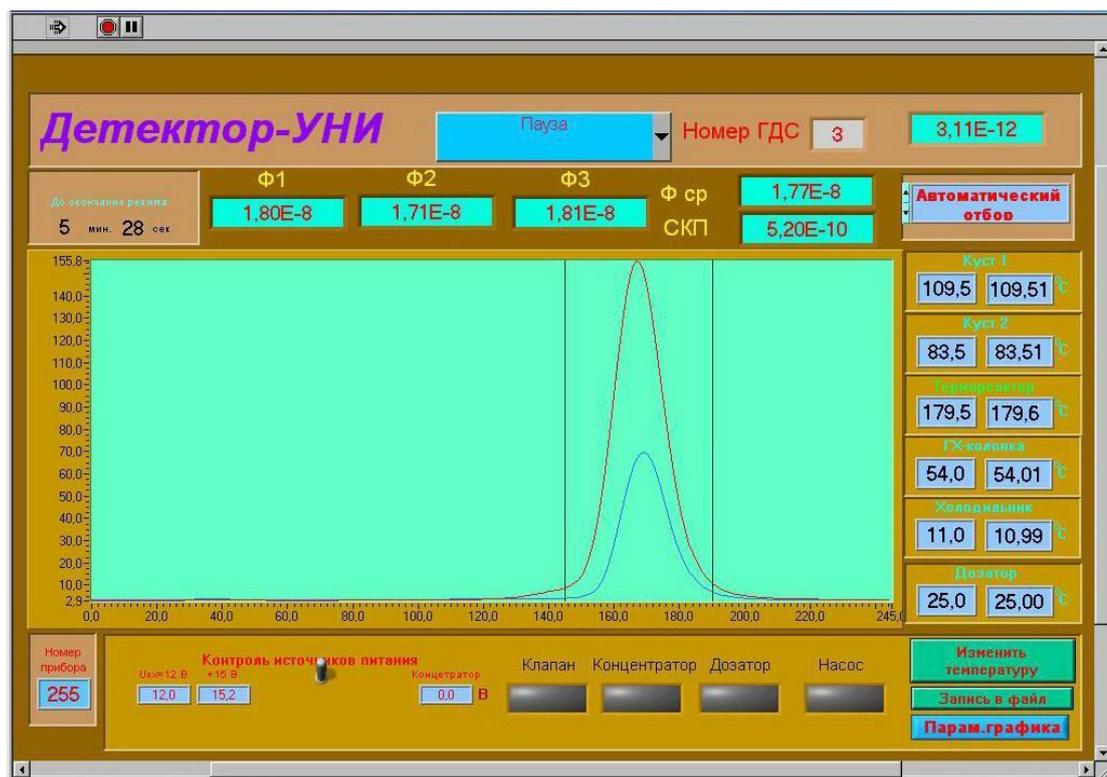


Рис. 57. Вид экранного интерфейса.

Выводы:

1. Интегратор фототока, основанный на измерении с последующим усреднением тангенса угла наклона зависимости фототока от времени, а также усреднении результатов измерений, позволяет регистрировать фототоки светорассеяния аэрозольными частицами на уровне десятков ϕA , что обеспечивает чувствительность детекторов МоЯК к детектируемым веществам ниже уровней предельно допустимой концентрации рабочей зоны.

2. Программно-аппаратный блок УРОИ, осуществляющий установку режимов, контроль температур и параметров блоков газоанализатора, измерение, визуализацию и обработку фототока светорассеяния аэрозольными частицами, обеспечивает автоматическое определение концентрации отравляющих веществ.

Глава 7. Области применения газоанализаторов на МоЯК

7.1 Преимущества газоанализаторов на МоЯК

Практическое применение детектора МоЯК началось вскоре после открытия самого явления и базировалось на уникальной чувствительности метода МоЯК к карбонилам металлов и металлоорганическим соединениям, которые использовались в качестве веществ-индикаторов.

По чувствительности детекторы на основе метода МоЯК превосходят газоанализаторы других принципов действия от 10^3 до 10^7 раз в зависимости от типа определяемых соединений. В таблице 3 приведены реально достигнутые на экспериментальной установке значения минимально измеримых методом МоЯК концентраций C_{\min} различных классов и отдельных химических соединений в чистом газе. Для сравнения приведены данные лучших (для соответствующих химических соединений) хроматографических детекторов, а также аэрозольных газоанализаторов [18].

Таблица 3. Минимальные концентрации детектируемых веществ C_{\min} , мг/л

Детектируемое вещество	Детектор МоЯК	Хроматографические детекторы		Другие аэрозольные детекторы
		Детектор	C_{\min}	
Карбонилы металлов	до 10^{-13}	-	-	$5 \cdot 10^{-7} \div 3 \cdot 10^{-5}$
Металлоорганические соединения переходных металлов	до 10^{-12}	Электронно-захватный	до 10^{-8}	-
Тetraэтилсвинец	10^{-10}	-	-	$4 \cdot 10^{-3}$
Галогениды элементов III-V групп Периодической системы	до 10^{-10}	Пламенно фотометрический	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \div 5 \cdot 10^{-3}$

Кремний и оловоорганические соединения	до 10^{-10}	Пламенно фотометрический	$5 \cdot 10^{-7}$	-
Ртуть и ее соединения	до 10^{-9}	-	-	$3 \cdot 10^{-6}$
Фторированные β -дикетонаты металлов	до 10^{-9}	Электронно-захватный	10^{-7}	-
Алкилнитриты, нитроалканы и нитроарены	до 10^{-9}	Электронно-захватный	10^{-6}	-
Фосфорорганические соединения	10^{-8}	Пламенно фотометрический	$5 \cdot 10^{-7}$	-
Галогенорганические соединения	до 10^{-8}	Электронно-захватный	до 10^{-7}	$3 \div 5 \cdot 10^{-3}$
Хлор	10^{-8}	-	-	$2 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$
Диоксид серы	10^{-8}	Пламенно фотометрический	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, преимуществами газоанализаторов, основанных на методе МоЯК, являются: уникальная чувствительность к широкому ряду опасных и вредных веществ, относительно низкая цена в случае серийного производства, возможность автономной работы, отсутствие дорогих расходных материалов (включая редко встречающиеся газы-носители).

Существует ряд технических задач, практически неразрешимых до появления детектора МоЯК. К ним относится неразрушающий контроль шихтовой (угольной) части средств защиты органов дыхания. Тенденция к уменьшению длины угольного слоя в современных средствах защиты органов дыхания привела к тому, что дефекты снаряжения и незначительное снижение активности сорбента могут привести к опасным пробросам токсичных веществ. Для обеспечения надежной защиты от высокотоксичных веществ необходимо обеспечить перепад их концентрации на угольном слое не менее 7 – 9 порядков. Для того, чтобы контроль по индикаторному сорбируемому веществу был

неразрушающим, концентрация последнего на входе в слой должна быть не более 10^{-2} мг/дм^3 . Таким образом, для соблюдения условия неразрушающего контроля чувствительность детектора к индикаторному веществу должна быть не хуже $10^{-2} \cdot (10^{-7} - 10^{-9}) = 10^{-9} - 10^{-11} \text{ мг/ дм}^3$, что (помимо метода радиоактивных индикаторов) может обеспечить только детектор МоЯК.

Другим очевидным приложением детектора МоЯК является контроль изделий и аппаратуры с высочайшими требованиями к герметичности. Расчет показывает, что чувствительность детектора МоЯК к карбонилу железа позволяет обнаруживать течи с потоком утечки на 2 – 3 порядка меньше, чем лучший из известных течеискателей (гелиевый).

В научно-производственном объединении «Неорганика» (г. Электросталь) разработаны не имеющие аналогов в мире методы и аппаратура неразрушающего контроля высокоэффективных фильтров с перепадом концентрации индикаторного вещества на контролируемом объекте до 12 порядков [30], а также контроля изделий высокого класса герметичности: теплообменников ядерных реакторов на быстрых нейтронах (результаты проверки герметичности установки ОК-500, проведенной в 1973 г., показали, что детектор МоЯК позволяет обнаружить течи, не поддающиеся обнаружению гелиевым течеискателем), кессон-баков в крыльях самолетов, тепловыделяющих элементов для АЭС и т.д.

Первые образцы детектора МоЯК (60 – 70^е годы прошлого века) были громоздкими с массой более 200 кг, энергопотреблением более 1 кВт и расходом газа-носителя 10 ÷ 20 л/мин. За прошедшие годы, благодаря усовершенствованию всех узлов детектора МоЯК: конверторов, конденсационных устройств, фотометра (ОАО «ЭНПО «Неорганика») и системы управления и обработки информации (ООО «НПО «РИОС» при

Технопарке Санкт-Петербургского государственного политехнического университета), удалось снизить массу детектора до $10 \div 20$ кг (в зависимости от конфигурации детектора), энергопотребление – до десятков Вт и расход газа-носителя до $100 \div 500$ см³. Последнее позволило использовать этот детектор в сочетании с хроматографическим разделением пробы (на поликапиллярных колонках) в автоматических газоанализаторах атмосферного воздуха. Пробы периодически отбирались на концентратор с подходящим сорбентом, а затем путем термодесорбции вводились в поток газа-носителя, поступающий в колонку [18, 53, 54, 33]. Для периодической автокалибровки некоторые приборы снабжались термостатированными диффузионными дозаторами микроконцентрации целевого вещества с величиной потока диффузии от 10^{-10} до 10^{-6} мг/мин.

Ниже в таблице 4 приведены характеристики газоанализаторов с детектором МоЯК, разработанных в ОАО «ЭНПО «Неорганика» совместно с ООО «НПО РИОС» Технопарка СПбГПУ в последние годы.

Таблица 4 Характеристики газоанализаторов с детектором МоЯК

Название	Назначение	Стадия разработки	Исполнение	Определяемые вещества	$C_{\text{мин}}$, мг/л	t, мин	M, кг
1	2	3	4	5	6	7	8
Каскад-Г	Постоянный автоматический мониторинг атмосферы производств по уничтожению химического оружия	Мелкосерийное производство	Стационарное	люизит	10^{-7}	4	90
Каскад-5	Постоянный автоматический мониторинг атмосферы производств по уничтожению химического оружия			иприт	10^{-7}	6	45

Детектор МОС	Определение карбониллов металлов и металлоорганических соединений в атмосферном воздухе	Опытный образец	Стационарное	Карбонилы Mn, Re; ферроцен, цимантрен и их производные	до 10^{-12}	8	45
Детектор ВВ	Поиск скрытых закладок взрывчатых веществ			НГ, МНТ, ДНТ, ТНТ	10^{-8}	6	45
Детектор летучих карбониллов	Определение токсичных карбониллов металлов в атмосфере горно-металлургических комбинатов и окружающих населенных мест	Опытный образец	Переносное	ПКЖ, ТКН	10^{-10}	непрерывно	20
Установка диагностики	Анализ выдыхаемого человеком воздуха	Эксп. образец		Компоненты выдыхаемого воздуха	до 10^{-7}		10
Течеискатель	Для контроля изделий с высокими требованиями к герметичности (теплообменников ядерных реакторов, оборудования для работы с высокотоксичными веществами и т.д.)	Опытный образец	Переносное	ПКЖ (индикаторное вещество)	10^{-11}	непрерывно	20
Установка комплексного неразрушающего контроля средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД)	100 % неразрушающий контроль качественного состояния фильтрующей и шихтовой части СИЗОД (соответственно по модельному аэрозолю и индикаторному веществу) в условиях производства и хранения.		Стационарное	ПКЖ (индикаторное вещество) и стандартный масляный туман СМТ (модельный аэрозоль)	10 частиц в $см^3$ по СМТ; 10^{-11} по ПКЖ		1,5

В таблице 4 приняты следующие обозначения:

МОС – металлоорганические соединения; ВВ – взрывчатые вещества; НГ – нитроглицерин; МНТ – моонитротолуолы; ДНТ – динитротолуолы; ТНТ – тринитротолуолы; ПКЖ – пентакарбонил железа; ТКН – тетракарбонил никеля; $C_{\text{мин}}$ – минимально измеримая концентрация в атмосферном воздухе; t – время одного цикла измерения (при периодическом пробоотборе) или время контроля одного образца, минут; M – масса.

7.2 Газоанализаторы люизита «Каскад-Г» и иприта «Каскад-5»

ОАО Электростальское научно-производственное объединение «НЕОРГАНИКА», Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (СПбГПУ) и ООО «НПО РИОС» Технопарка СПбГПУ в рамках выполнения Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» разработали и внедрили автоматические газоанализаторы люизита «Каскад-Г» и иприта «Каскад-5», предназначенные для санитарно-гигиенического контроля иприта и люизита в воздухе рабочей зоны объектов по уничтожению химического оружия.

Проблема уничтожения химического оружия в Российской Федерации определяется, прежде всего, наличием его больших запасов, хранящихся в семи арсеналах. В 1993 году была принята Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и его уничтожения, которая была ратифицирована РФ 5 ноября 1997 года и 29 апреля 1998 вступила в силу [55]. В целях реализации Конвенции была принята Федеральная целевая программа (ФЦП) «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» [56].

Основными целями и задачами этой программы являются: уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации, оздоровление экологической обстановки в районах его хранения и уничтожения, снятие социально-психологической напряженности у

населения из-за риска длительного хранения химического оружия.

После ратификации Конвенции Россия передала Организации по запрещению химического оружия, созданной государствами, подписавшими Конвенцию, первоначальные объявления об объектах по хранению химического оружия и совокупном количестве хранившихся на этих объектах отравляющих веществ – 39966,586 тонн. Было так же объявлено о наличии 24 бывших объектов по производству ХО, из которых 8 подлежали ликвидации, а 16 – конверсии [57].

Достижение приоритетов программы осуществляется: разработкой безопасных, экологически чистых и экономически приемлемых технологий уничтожения ХО; созданием специально спроектированных и оснащенных объектов по уничтожению ХО в регионах его хранения; созданием высокочувствительных и независимых систем мониторинга окружающей среды, здоровья обслуживающего персонала населения в местах усиления ХО.

В конце 2005 года первый объект по уничтожению ХО в пос. Горный Саратовской области закончил детоксикацию отравляющих веществ, и сейчас здесь осуществляется переработка продуктов детоксикации. На втором объекте в г. Камбарке Удмуртской Республики уничтожение хранившихся там запасов ХО полностью завершено к марту 2009 года.

В основе российских технологий детоксикации отравляющих веществ лежит принцип химической деструкции отравляющего вещества при взаимодействии его с дегазирующим реагентом. Для детоксикации отравляющих веществ кожно-нарывного действия используются технологии с дегазирующими рецептурами на основе моноэтаноламина и водных растворов щелочи. Именно эти технологии приняты на всех действующих сейчас объектах по уничтожению ХО и будут использоваться на остальных объектах по окончании их строительства.

Для переработки части продуктов детоксикации приняты высокотемпературный метод обжига и метод битумирования. Получаемые при уничтожении ХО реакционные массы подлежат переработке в нетоксичные продукты с последующим их захоронением на специальных полигонах либо утилизации в продукты, пригодные для народнохозяйственной деятельности (например, реакционные массы от уничтожения люизита на объекте «Камбарка»), либо высокотемпературной обработке в специальных устройствах. Для утилизации продуктов, образующихся при уничтожении люизита на объекте «Камбарка», реализован способ получения мышьяксодержащего сырья в виде «сухих солей», а для утилизации продуктов детоксикации люизита на объекте «Горный» - электролизный способ извлечения технического мышьяка [58]. В связи с произошедшими структурными изменениями наша страна лишилась природных источников мышьяка, что исключило возможность производства высокочистого мышьяка и его соединений – важных компонентов полупроводниковой продукции. Поэтому уничтожение запасов химического оружия открывает новые возможности по обеспечению полупроводниковой отрасли мышьякосодержащим сырьем. В качестве сырьевой базы для промышленного производства в нашей стране высокочистого мышьяка и его соединений могут быть использованы продукты детоксикации люизита [59].

Мониторинг атмосферы объектов по уничтожению ХО, а так же окружающих населенных пунктов на наличие ОВ предполагает наличие газоаналитических средств трех групп: приборы санитарно-гигиенического контроля воздуха рабочей зоны и вентиляционных выбросов, приборы аварийного контроля, приборы контроля герметичности технологического оборудования [60]. Приборы первой группы, эксплуатируемые на объектах по уничтожению ХО, должны отвечать повышенным метрологическим

требованиям. Порог чувствительности приборов должен соответствовать гигиеническим нормативам на содержание ОВ в воздухе рабочей зоны на уровне не ниже 0,5 предельно допустимой концентрации (ПДК_{р.з.}), что для иприта и люизита составляет $2 \cdot 10^{-4} \text{ мг/м}^3$. Прибор не должен давать ложных сигналов в присутствии мешающих примесей, концентрация которых (в интервале от сотых долей до десятков мг/м^3) существенно превышает концентрацию анализируемых веществ. Быстродействие прибора должно быть не более 10-15 мин, последствие (или готовность к повторному определению ОВ) не должно превышать времени быстродействия приборов [53].

На момент проектирования первого объекта по уничтожению ОВ кожно-нарывного действия в пос. Горный Саратовской области ни в России, ни за рубежом не существовало приборов для измерения концентрации паров люизита и иприта, удовлетворяющих одновременно требованию как по чувствительности (10^{-4} мг/м^3), так и по быстродействию.

Именно с использованием высокочувствительных детекторов МОЯК удалось создать наиболее эффективные приборы для санитарно-гигиенического контроля иприта и люизита в воздухе рабочей зоны объектов по уничтожению ХО. Это разработанные ОАО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь), Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (СПбГПУ) и ООО «НПО РИОС», входящее в состав Технопарка СПбГПУ, автоматические газоанализаторы «Каскад-5» и «Каскад-Г», предназначенные для обнаружения паров иприта и люизита [18]. Приборы успешно эксплуатировались на объекте по уничтожению ХО в пос. Горный Саратовской области, в настоящее время работают на объектах в г. Камбарке Удмуртской Республики и в пос. Марадыковский Кировской области.

Основные технические характеристики газоанализаторов приведены в таблице 5:

Таблица 5.

Основные технические характеристики автоматических газоанализаторов люизита «Каскад-Г» и иприта «Каскад-5» на базе детектора МоЯК		
Характеристика	«Каскад-Г»	«Каскад-5»
Предел обнаружения целевого компонента, $мг/м^3$	Не более 10^{-4} (0,5 ПДК _{р.з.})	10^{-4} (0,5 ПДК _{р.з.})
Диапазон измерения концентрации целевого компонента, $мг/м^3$	$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$
Технологические примеси, не мешающие определению целевого компонента на уровне ПДК _{р.з.} (концентрация, $мг/м^3$)	Диэтиловый эфир (300) Монооксид углерода (20) Ацетилен (60%) Диоксид азота (5) Диоксид серы (10) Диметилформамид (10) Монометакриловый эфир диэтиленгликоля (485)	Ацетилен (0,07) Диоксид азота (10) Диоксид серы (15) Моноэтаноламин (1) N-Метилпирролидон (110) Изобутиловый спирт (15) Хлористый водород (10)
Погрешность измерения, %, не более	25	25
Время выхода на рабочий режим, мин, не более	20	20
Время непрерывной работы, ч, не менее	8	8
Время одного цикла анализа, мин, не более		
с автокалибровкой	10	14
без автокалибровки	4	6
Периодичность автокалибровки	1 раз в час	1 раз в час
Расход газа-носителя (воздуха), $дм^3/мин$	10 ± 1	$0,45 \pm 0,05$
Расход воздуха при пробоотборе, $дм^3/мин$	10	5
Газовое питание	От сети сжатого воздуха (давление 2 – 6 кгс/см)	
Электропитание от сети переменного тока		
напряжение, В	220 ± 22	220 ± 22

частота, Гц	50 ± 1	50 ± 1
Потребляемая мощность, кВт, не более	0,2	0,2
Масса, кг, не более	90	45
Габаритные размеры, мм, не более		
длина	600	600
ширина	615	416
высота	1072	550

Внешний вид газоанализаторов люизита и иприта, основанных на детектировании молекулярных ядер конденсации, представлен на рисунке 58.



а)



б)

Рис. 58. Внешний вид газоанализаторов люизита «Каскад-Г» (а) и иприта «Каскад-5» (б)

Опытные образцы газоанализаторов иприта и люизита прошли государственные испытания (на базе войсковой части № 61469) и испытания на соответствие типа (на базе научно-исследовательской лаборатории Саратовского военного института радиационной, химической и биологической защиты) и внесены в государственный реестр.

Газоанализаторы успешно эксплуатировались на объекте по уничтожению химического оружия в пос. Горный Саратовской области, в настоящее время работают на объектах в г. Камбарке Удмуртской Республики и в пос. Марадыковский Кировской области.

Особо следует отметить успешное создание приборов для санитарно-гигиенического контроля люизита. Это вещество необратимо сорбируется практически на всех материалах и поэтому не поддается хроматографическому определению. Впервые в мировой практике задачу удалось решить без применения хроматографического метода: люизит накапливается на проволочном сорбенте и далее термосорбируется с образованием производных, определяемых детектором МоЯК [52].

Газоанализаторы на отравляющие вещества с детектором МоЯК «Каскад-Г» и «Каскад-5» успешно эксплуатируются свыше 10-лет на объектах по уничтожению химического оружия.

7.3 Газоанализаторы на карбонилы металлов

В рамках выполнения проекта Международного научно-технического центра (МНТЦ) № 3676 разработаны газоанализаторы с детектором МоЯК на металло- и элементо-органическим соединения (МОС и ЭОС) [33]. Чувствительность детектора МоЯК к этим веществам является уникальной и превосходит чувствительность лучших известных детекторов на 4 ÷ 5 десятичных порядков, предел обнаружения на много порядков ниже их предельно допустимых концентраций (ПДК).

В настоящее время созданы макетные и опытные образцы полностью автоматических газоанализаторов различных классов химических соединений на основе эффекта проявления МоЯК с массой порядка 10 кг и энергопотреблением в десятки Вт. В приборах последнего поколения управление режимами работы и обработка информации осуществляются

встроенным процессором с выдачей информации о параметрах работы узлов и результатах анализа на встроенный дисплей, а также речевой информации о текущей операции и о соответствии (несоответствии) концентрации определяемого соединения норме. В приборах осуществляется автоматический контроль чувствительности (1 раз за 60 мин.) на базе встроенного дозатора микроконцентрации. По выходному сигналу и сигналам, характеризующим работу узлов, приборы имеют сопряжение с ЭВМ IBM PC.

На рисунке 59 представлены узлы базового детектора летучих карбониллов.

В состав детектора входят:

- дозатор микроконцентрации модельных веществ (поз.19);
- конвертор (фотореактор), поз.10;
- блок укрупнения МоЯК, включающий проявляющее конденсационное устройство (поз.9), и укрупняющее конденсационное устройство (поз.8);
- малогабаритный аэрозольный фотометр (поз.7);
- клапаны с электроприводом (поз.13, 14), микронасос (поз. 6);
- блок питания (поз. 21);
- фильтр-разбавитель (поз.16);
- блок автоматического управления, регулирования и обработки информации, включающий модуль центрального процессора (поз.1), силовую плату (поз.3), платы управления (поз.4, 5), плату связи (поз. 2);
- устройство подготовки и транспортировки газа-носителя, включающее измеритель расхода (поз.18), аэрозольные фильтры (поз.12, 17), фильтр из активной угольной ткани (поз.15), фильтр на основе противогазовой коробки ГП-7К (поз.11).

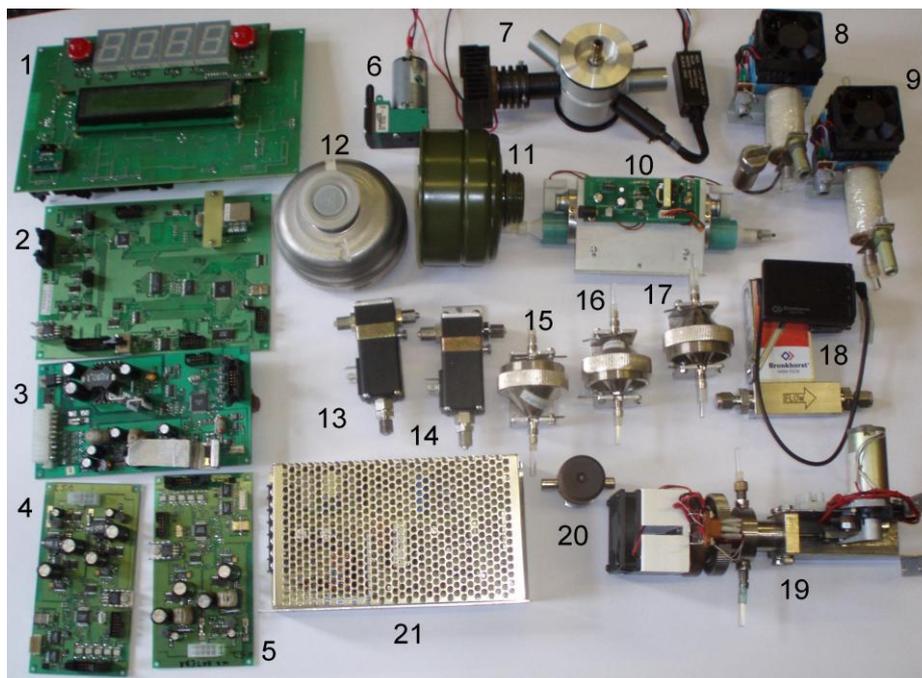


Рис. 59. Узлы базового малогабаритного детектора летучих карбониллов металлов.

Детектор выполнен в виде функциональных узлов и блоков, которые крепятся при помощи кронштейнов и уголков внутри чемодана в трех уровнях - на верхней крышке, средней панели и дне чемодана. В качестве воздушных коммуникаций, соединяющих узлы и блоки детектора, применяются гибкие поливинилхлоридные и фторопластовые трубки.

Монтаж узлов и блоков базового детектора в газоанализаторе представлен на рисунке 60.



Рис. 60. Газоанализатор летучих карбониллов металлов.

Проведенные испытания на разработанных газоанализаторах показали чувствительность к карбонилу железа (ГА ЛК) и металлоорганическим соединениям ряда цимантрена и ферроцена и декакарбонилу марганца (ГА МОС) не хуже 10^{-10} мг/л, что на несколько порядков превосходит чувствительность известных приборов. Быстродействие газоанализаторов составляет от нескольких секунд (ГА ЛК) до нескольких минут (ГА МОС).

Было продемонстрировано, что достигнутые характеристики приборов позволяют решать уникальные задачи. Так, ГА ЛК давал отчетливый отклик (через несколько секунд) на внесение в комнату объемом более 200 м^3 пенициллинового флакона с пентакарбониллом железа (отверстие в резиновой пробке диаметром 0,5 мм закрыто полиэтиленовой пленкой толщиной 0,5 мм) при расстоянии от флакона до прибора 7 метров и направлении циркуляции воздуха в комнате от прибора к флакону. Таким образом, подобные приборы могут быть полезны при исследовании циркуляции в атмосфере.

Было показано, что с помощью ГА МОС можно обнаружить наличие

загрязнения металлоорганическими соединениями модельной подложки (кружочка фильтровальной бумаги) через много часов после нанесения микроколичеств МОС из раствора на подложку (10^{-5} мг цимантрена, 10^{-7} мг ферроцена или 10^{-8} мг декакарбонила марганца). Аналогично наличие МОС на подложке можно было обнаружить через несколько часов после ее кратковременного (несколько секунд) контакта с насыщенными парами МОС или более продолжительного контакта с разбавленными в десятки и сотни тысяч раз парами МОС.

Эти опыты демонстрируют перспективность использования МОС (в сочетании с их детектированием методом МоЯК) в качестве индикаторных веществ для метки материалов и предметов с целью предотвращения хищения и несанкционированного использования опасных (например, взрывчатых или отравляющих) веществ.

Работа по усовершенствованию аппаратуры с использованием детектора МоЯК продолжаются в направлении миниатюризации узлов, расширения круга определяемых веществ, увеличения чувствительности и избирательности их определения.

Газоанализаторы на металлоорганические соединения могут использоваться в трех приложениях:

1. Определение МОС в атмосфере карбонильных производств сверхчистых металлов, например никеля (ОАО ГМК «Норильский никель», ГМК «Кольская»),

2. Измерение концентраций веществ-индикаторов в задачах контроля проницаемости высокоэффективных фильтров и герметичности высококлассных изделий, например ТВЭЛ атомных станций. В этом применении требуется определять максимально доступные измерению перепады концентраций веществ-индикаторов (например, пентакарбонил железа позволяет определять перепад концентраций до 14 десятичных

порядков).

3. Определение некоторых физико-химических характеристик (упругость пара, теплота испарения) веществ указанных классов с очень низкой летучестью, недоступной для измерения даже масс-спектрометрическим методом и методом Ленгмюра.

7.4 Медицинская установка диагностики выдыхаемого воздуха

Диагностика выдыхаемого человеком воздуха является относительно новым перспективным средством выявления различных заболеваний на самой ранней стадии. Основой газообмена живых организмов является поглощение кислорода и выделение паров воды и углекислого газа, а также большого количества других достаточно легких газообразных соединений, которые в гораздо меньших количествах образуются в организме и потому их концентрации в выдыхаемом воздухе чрезвычайно малы. Состав выдыхаемого воздуха отражает биохимические и физиологические процессы, происходящие как в здоровом организме, так и при заболеваниях. В настоящее время известно, что нормальный выдох человека является сложной смесью около 600 летучих соединений. Спектр веществ, следы которых обнаруживаются в выдыхаемом воздухе, простирается от двухатомных молекул типа водорода (H_2), окислов углерода (CO) и азота (NO) до много-атомных алифатических и ароматических углеводородов. Некоторые из таких веществ, обладающих наибольшей специфичностью образования в организме, используются в качестве естественных газообразных биомаркеров [61].

В настоящее время накоплен достаточно большой объем данных, свидетельствующих о возможности использования газообразных биомаркеров в биомедицинской диагностике. В [61] опубликована таблица молекулярных газообразных соединений, для которых было отмечено

изменение их содержания в выдыхаемом воздухе человека при некоторых патологиях. К ним относятся: водород (H_2), окись углерода (CO), окись азота (NO), аммиак (NH_3), метан (CH_4), перекись водорода (H_2O_2), этилен (C_2H_4), этан (C_2H_6), фенол (H_2CO), бутан, пентан, ацетон, метанол, алканы. Указанные биомаркеры выявляют порядка 60-ти различных заболеваний и патологий, среди которых почечные, печеночные, сердечные, легочные дисфункции, рак, астма, алкоголизм и др. Каждый из перечисленных биомаркеров характеризуется своей особенной ролью в жизни организма, специфическими механизмами образования и фармакокинетикой, т.е. способами и путями выведения или ассимиляции. Несмотря на интенсивные исследования, эти закономерности для большинства биологически активных газообразных молекул еще недостаточно хорошо изучены. Например, лишь в самые последние годы было обнаружено, что молекулы CO и NO, которые до недавнего времени рассматривались исключительно как экзогенные соединения с токсическим действием, играют важнейшую роль в жизни организма [61].

Для микроанализа состава выдыхаемого воздуха необходимо, чтобы используемый инструментальный метод обладал определенной совокупностью аналитических характеристик [62]:

- чувствительность к концентрации детектируемых веществ должна составлять 1 молекула на $10^{10} - 10^7$ молекул воздуха при постоянной времени анализа 1–5 с;
- предпочтительно прямое детектирование веществ в пробе выдыхаемого воздуха без предварительного концентрирования или обогащения;
- требуется высокая селективность и нечувствительность метода к содержанию в анализируемой пробе основных атмосферных компонентов (H_2O , O_2 , N_2 и CO_2);

- используемый подход должен быть достаточно универсален и применим для детектирования различных молекулярных соединений, в том числе и для одновременного многокомпонентного газоанализа.

К методам исследования состава выдыхаемого воздуха относятся: газовая хроматография (ГХ), масс-спектрометрия, совмещенная с газохроматографическим разделением (МС-ГХ), электрохимические сенсоры (ЭХ), УФ-флуориметрия (УФХЛ) и ИК-спектроскопия (ИКС). Последняя включает фурье-спектроскопию (ФС), оптоакустическую спектроскопию (ОАС) и лазерную спектроскопию (ЛС) [61].

Каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства и недостатки, учёт которых необходим особенно для решения медицинских вопросов. В ряде публикаций [62, 63] продемонстрированы результаты применения диодной лазерной спектрометрии (ДЛС) для вычисления концентрации аммиака в выдыхаемом воздухе. С помощью разработанного лазерного анализатора была экспериментально продемонстрирована возможность детектирования эндогенно-образуемого аммиака в выдыхаемом человеком воздухе методами диодной лазерной спектроскопии. Использование большинства из перечисленных методов ограничено необходимостью сложностью и громоздкостью оборудования и необходимостью высококвалифицированного персонала.

Метод МоЯК обладает уникальной чувствительностью по отношению к определенным классам детектируемых веществ. В связи с этим в [64] указано на перспективность использования метода МоЯК для диагностики заболеваний почек по измерению концентрации аммиака в выдыхаемом воздухе. По мнению медицинских специалистов, представляется весьма перспективной дальнейшая разработка и усовершенствование данного метода, что приведет к новому неинвазивному и бескровному способу

диагностики почечных заболеваний [64].

В связи с перспективностью исследований данного направления в ОАО «НПО «НЕОРГАНИКА» совместно с ООО «НПО РИОС» был создан экспериментальный образец прибора для анализа биологических объектов, в частности, - выдыхаемого воздуха у людей с различными заболеваниями. В приборе применена схема с накоплением пробы на сорбенте и ГХ-разделением термосорбированной пробы. Исполнение прибора представлено на рисунке 61.



Рис. 61. Макет прибора для анализа выдыхаемого воздуха.

В ходе проведенных испытаний прибора получены следующие результаты:

- чувствительность к азотистым основаниям составила от $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ мг/дм}^3$ (триэтиламин) до $4 \cdot 10^{-7} \text{ мг/дм}^3$ (никотин).
- в хроматограммах проб воздуха, выдыхаемого различными людьми, обнаруживаются количественные, а иногда – и качественные различия.
- прибор уверенно детектирует наличие никотина и продуктов его окисления в выдохах курильщиков, а также относительно летучие алкалоиды наркотиков.

В качестве примера на рисунке 62 приведены хроматограммы проб

выдыхаемого воздуха а) пациента, имеющего никотинную зависимость (курильщика) и б) пациента с проблемами желудочно-кишечного тракта (некурящего).

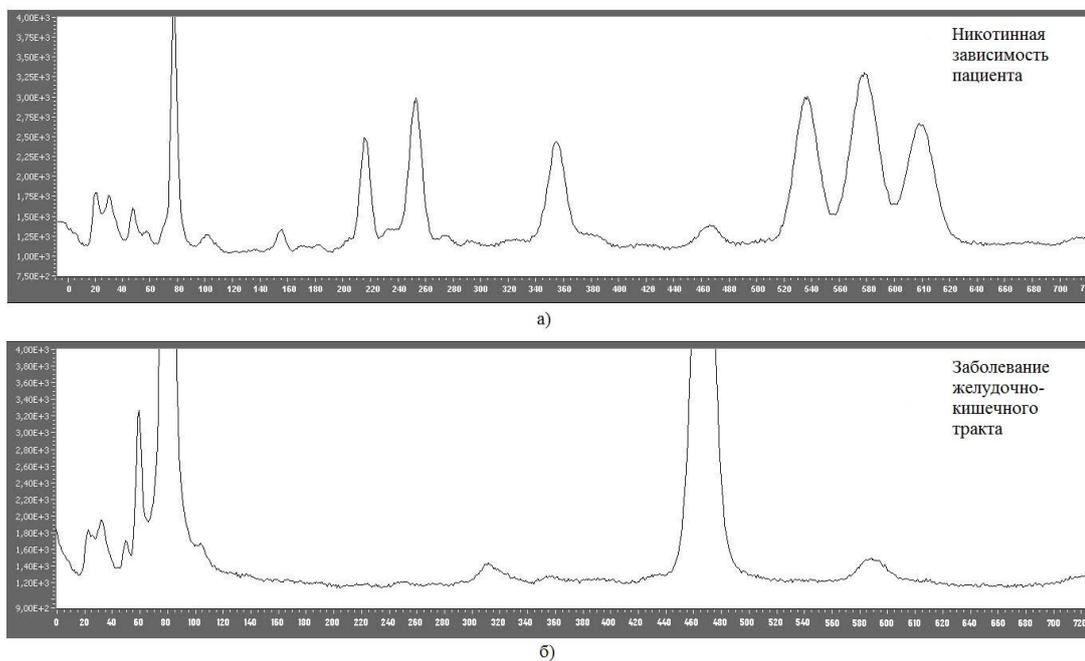


Рис. 62. Хроматограммы проб выдыхаемого воздуха а) пациента, имеющего никотинную зависимость (курильщика) и б) пациента с проблемами желудочно-кишечного тракта.

Получаемые хроматограммы существенно отличаются у людей с различными заболеваниями, что является основой нового метода диагностики по газоанализу выдыхаемого воздуха на основе метода МоЯК.

7.5 Перспективные применения газоанализаторов на МоЯК

Кроме перечисленных выше применений газоанализаторов можно указать некоторые перспективные направления использования детектора МоЯК, реализация которых может быть осуществлена в будущем:

1. Предотвращение несанкционированного использования опасных веществ и выявление их происхождения и каналов утечек путем маркирования специальными нерадиоактивными химическими

соединениями. Например, Международной организацией гражданской авиации (ИКАО) пластические взрывчатые вещества (ВВ) рекомендовано маркировать относительно летучими нитросоединениями (этиленгликольдинитрат, 2,3-диметил-2,3-динитробутан, пара- и ортонитротолуолы). [65]. Разработанный нами детектор ВВ позволяет за несколько минут идентифицировать и определять эти вещества в пробе атмосферного воздуха на уровне лучших хроматографов (предел обнаружения 10^{-8} мг/дм³). Кроме того, есть опыт маркирования ВВ производными ферроцена [66]. Макетный образец переносного хроматографа с детектором металлоорганических соединений, в котором были усовершенствованы конденсационное устройство и конвертор, и установлена более эффективная колонка, позволял идентифицировать и определять ферроцен и его производные, а также другие МОС в воздухе с недоступной для других методов чувствительностью $5 \cdot 10^{-11}$ - $2 \cdot 10^{-15}$ мг/дм³ (в зависимости от определяемого соединения).

Сочетание двух упомянутых приборов или, что вполне возможно, создание двухканального прибора, позволяющего определять соединения обоих классов, позволит существенно повысить надежность обнаружения ВВ и информации об их происхождении.

2. Исследование крупномасштабной атмосферной циркуляции с помощью маркирующих веществ. Существующие варианты детектора МоЯК позволяют определять некоторые соединения в чистом воздухе на уровне, соответствующем разбавлению насыщенного при комнатной температуре пара до $3 \cdot 10^{14}$ раз (пентакарбонил железа). Это значение соответствует разбавлению потока насыщенного пара величиной 10 дм³/мин циркуляционным атмосферным потоком $3 \cdot 10^3$ км³/мин., т.е. в принципе позволяет отследить глобальную атмосферную циркуляцию.

К сожалению, пентакарбонил железа – неподходящий маркер для

указанной задачи из-за его разложения в атмосфере под действием УФ-излучения и атмосферных окислителей. Более подходящими маркерами, по-видимому, являются кремнийорганические соединения, в частности, олигоорганосилоксаны, более низкую чувствительность к которым можно частично компенсировать концентрированием на подходящем сорбенте.

3. Минимальный достигнутый расход газа-носителя в наших разработках составлял $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. Эта величина значительно превышает принятые в хроматографии значения (от 1 до десятков $\text{см}^3/\text{мин}$). Заманчиво использовать специально доработанный детектор МоЯК в обычных хроматографах в качестве селективного высокочувствительного детектора на металлоорганические соединения. Необходимое для этого разбавление потока газа-носителя за колонкой воздухом приведет к потере чувствительности до 100 раз. Однако и после этого чувствительность и селективность будет превосходить таковые у существующих детекторов.

4. Детектор МоЯК может быть незаменим при определении некоторых термодинамических характеристик (давление насыщенного пара p_s и теплота испарения H) труднолетучих металлоорганических соединений при низких температурах. В настоящее время эти величины могут быть получены только экстраполяцией литературных данных, причем значения p_s , полученные из разных источников, могут различаться на порядки. Метод МоЯК позволяет непосредственно измерять очень низкие значения p_s , например, прямое измерение детектором МоЯК величины P_s монокарбонила железа при минус $20,5 \text{ }^\circ\text{C}$ дает значение $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$ [7].

Дальнейшее усовершенствование и внедрение газоанализаторов с детектором МоЯК позволит заполнить нишу между дорогими (стоимостью от десятков до сотен тысяч долларов) высокочувствительными и высокоселективными приборами для анализа примесей в газах

(современные стационарные хроматографы и хромато-масс-спектрометры, используемые в основном в условиях лаборатории) и относительно дешевыми переносными приборами с чувствительностью, недостаточной для определения высокотоксичных веществ на уровне ПДК.

Выводы:

1. Внедрение разработанных и серийно изготовленных газоанализаторов на МоЯК для измерения концентраций отравляющих веществ иприта и люизита создало инструментальную базу для мониторинга атмосферы на производствах по уничтожению химического оружия, что определяет успешное выполнение работ по ФЦП «Уничтожение химического оружия в Российской Федерации» в настоящее время.

2. Внедрение опытных образцов газоанализаторов: карбонилы металлов, взрывчатых веществ, выдыхаемого воздуха для диагностики заболеваний, течеискателя теплообменников ядерных реакторов, контроля средств индивидуальной защиты органов дыхания, принцип действия которых основан на эффекте проявления МоЯК, позволяет заполнить нишу между дорогими высокочувствительными и высокоселективными приборами для анализа примесей в газах (современные стационарные хроматографы и хромато-масс-спектрометры, используемые в основном в условиях лаборатории) и относительно дешевыми переносными приборами с чувствительностью, недостаточной для определения высокотоксичных веществ на уровне предельно-допустимых концентраций.

Заключение

В данной монографии проведен анализ основ работы высокочувствительных газоанализаторов на основе эффекта проявления молекулярных ядер конденсации. Основное внимание уделено комплексному подходу к рассмотрению работы нефелометра, представляющего собой оптико-электронную систему, от построения которой зависят общие характеристики газоанализатора. Впервые предложенный подход позволяет учесть фундаментальные ограничения, определяемые нефелометром детектора МоЯК, к которым относятся: а) светорассеяние аэрозольными частицами и воздухом в фотометрируемом объеме аэрозольной камеры нефелометра и б) чувствительность фотоприемного устройства нефелометра.

Достигнуты следующие основные результаты:

1. Установлено, что в результате физико-химических воздействий на молекулы детектируемого вещества образуется монодисперсный аэрозоль с размерами частиц 0.23-0.25 мкм, светорассеяние одной частицы которого имеет интерференционный немонотонный характер. Интенсивность рассеянного поля в направлении вперед значительно (примерно в 100 раз) превышает величину интенсивности в обратном направлении и убывает с увеличением длины волны оптического излучения и угла светорассеивания.

2. Интенсивность светорассеяния воздухом в фотометрируемом объеме нефелометра максимальна и одинакова в направлениях угла рассеяния 0° («вперед») и 180° («назад») и минимальна при углах рассеяния 90° , резко уменьшается ($\sim 1/\lambda^4$) с увеличением длины волны оптического излучения и по своему значению сопоставима со светорассеянием аэрозольными частицами. В ультрафиолетовой области оптического излучения равенство мощностей светорассеяния воздухом и

аэрозольной частицей достигается при меньших углах светорассеяния, чем в видимой и инфракрасной области.

3. Минимально измеримая фотометром концентрация аэрозольных частиц лимитируется интенсивностью фоновой паразитной засветки фотоприемного устройства нефелометра светом, рассеянным элементами (стенками, световыми ловушками и шторками) аэрозольной камеры фотометра. Экспериментально определено компромиссное значение угла рассеяния $\theta = 40 \div 45^\circ$, который обеспечивает достаточную мощность рассеянного одной частицей света и достаточно малое значение паразитной засветки фотоприемного устройства.

4. Интенсивность рассеяния аэрозольной частицей при оптимальном угле наблюдения всего в три раза превышает интенсивность рассеяния воздухом в фотометрируемом объеме аэрозольной камеры нефелометра и в 10^{15} раз превышает светорассеяние самой молекулы детектируемой примеси.

5. Чувствительность к световому потоку фотоприемных устройств оптико-электронных систем как с регистрацией текущего значения оптического сигнала, так и с накоплением сигнала (фотоинтеграторы), может быть определена методом эквивалентных шумовых схем на основе временных представлений с использованием свертки автокорреляционной функции и импульсной характеристики цепи.

6. Экспериментально измеренные значения мощности светорассеяния аэрозольными частицами и воздухом в фотометрируемом объеме малогабаритного аэрозольного фотометра превышают теоретически рассчитанные всего на 8-10%, что для термодинамических величин, каковыми являются молекулярное светорассеяние воздухом и аэрозольными частицами, считается измерениями с высокой степенью точности.

7. Использование ФЭУ и интегратора в составе фотоприемного устройства нефелометра детектора МоЯК позволяет калибровать газоанализатор по светорассеянию воздуха в фотометрическом объеме камеры нефелометра.

8. Интегратор фототока оптико-электронной системы, основанный на измерении с последующим усреднением тангенса угла наклона зависимости фототока от времени и результатов измерений, позволяет регистрировать фототоки светорассеяния аэрозольными частицами на уровне десятков ϕA , что соответствует динамическому диапазону 160 дБ.

9. Программно-аппаратный микропроцессорный блок управления, регистрации и обработки информации, осуществляющий установку режимов, контроль температур и параметров блоков газоанализатора, измерение, визуализацию и обработку фототока светорассеяния аэрозольными частицами, обеспечивает автоматическое определение концентрации вредных веществ.

10. Улучшение конструкции малогабаритного аэрозольного фотометра и оптико-электронной части нефелометра позволили достигнуть предела обнаружения целевого компонента газоанализатора на уровне спонтанной нуклеации ядрообразования, а не предельной чувствительности оптико-электронной системы.

11. Внедрение разработанных и серийно изготовленных газоанализаторов на МоЯК для измерения концентраций отравляющих веществ иприта и люизита создало инструментальную базу для мониторинга атмосферы на производствах по уничтожению химического оружия, что определяет успешное выполнение работ по ФЦП «Уничтожение химического оружия в Российской Федерации» в настоящее время.

12. Внедрение опытных образцов газоанализаторов: карбонил

металлов, взрывчатых веществ, выдыхаемого воздуха для диагностики заболеваний, течеискателя теплообменников ядерных реакторов, контроля средств индивидуальной защиты органов дыхания, принцип действия которых основан на эффекте проявления МоЯК, позволяет заполнить нишу между дорогими высокочувствительными и высокоселективными приборами для анализа примесей в газах (современные стационарные хроматографы и хромато-масс-спектрометры, используемые в основном в условиях лаборатории) и относительно дешевыми переносными приборами с чувствительностью, недостаточной для определения высокотоксичных веществ на уровне предельно-допустимых концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кянджециан, Р.А.** Высокочувствительные газоанализаторы на базе детектора молекулярных ядер конденсации для экологического мониторинга и контроля высокоэффективных фильтров [Текст] / Р.А. Кянджециан, В.Я. Кателевский, В.П. Валюхов, В.Д. Купцов, С.В. Демин // Альтернативная энергетика и экология.–2011.– т.102.–№10.–с.32-42.
2. **Коган, Я.И.** Укрупнение и измерение ядер конденсации в непрерывном потоке [Текст] / Я.И. Коган, З.А. Бурнашева. // Журн. физ. химии.–1960.–т.34.–№ 12.–с. 2630-2639.
3. **W. Van Luik, F.** Condensation nuclei, a new technique for gas analysis [Текст] / Frank W. Van Luik, Ralph E. Rippere // Analytical Chemistry.–1962.–v. 34.–№ 12.–р. 1617-1620.
4. **Коган, Я. И.** Молекулярные ядра конденсации [Текст] / Я.И. Коган // Докл. АН СССР.–1965.–т. 161.–№2.–с. 388 - 392.
5. **Коган, Я.И.** Способ анализа примесей в газах [Текст] / Я.И. Коган // А.с. СССР №188132 МКИ³ G 01 N 15/00.–Открытия. Изобретения.–1966.–№ 21.
6. **Коган, Я. И.** Эффект проявления молекулярных ядер конденсации и условия его наблюдения [Текст] / Я.И. Коган, Л.Е. Донецкая, Л.Н. Павлов, Е.Н. Рыбин // Докл. АН СССР.–1968.–т. 179.–№5.–с. 1145.
7. **Коган, Я. И.** Молекулярные ядра конденсации [Текст] / Я.И. Коган, О.Т. Никитин, Л.Е. Донецкая, Р.Л. Горелик, Э.А. Хахалев, В.П. Иванкин // Журн. физ. химии.–1971.–т. 45.–№6.–с. 1423 -1428.
8. **Балдин, М.Н.** Пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в газогидротермах вулкана Узон (Камчатка) [Текст] / М.Н. Балдин, Г.А. Карпов, Г.Г. Коденев, В.В. Кузнецов, А.Л. Павлов, Ю.Е. Суткин // Доклады АН СССР.–1983.– т.269.–№ 2.–с.458-460.
9. **Балдин, М.Н.,** Регистрация следовых количеств лабильных

металло-органических соединений методом молекулярных ядер конденсации (МоЯК). В сб. Химический анализ объектов окружающей среды [Текст] / М.Н. Балдин, Г.Г. Коденев, В.В. Кузнецов, В.А. Соломонов, Ю.Е. Суткин // Новосибирск: Наука.–1991.–с.134

10. **Коган, Я.И.** Одноатомные ядра конденсации [Текст] / Я.И. Коган // Докл. АН СССР.–1971.–т. 197.–№1.–с.121-124.

11. **Коган, Я.И.** Способ измерения примесей в газе [Текст] / Я.И. Коган, Р.А. Кянджециан, Г.Г. Бакунин, Э.В. Садовникова, В.И. Федоринова // А.с. СССР №554483 МКИ³ G 01 N 15/00.–Открытия. Изобретения.–1977.–№14.

12. **Кянджециан, Р.А.** Сверхчувствительный детектор металло- и элементоорганических соединений в задачах экологического мониторинга, контроля эффективности фильтров и герметичности. В сб. Подготовка специалистов в области проблем устойчивого развития [Текст]/ Р.А., Кянджециан, В.Я. Кателевский, В.П. Валухов, С.В. Демин // М: изд. РХТУ им Д. И. Менделеева.–2004.

13. **Коган, Я.И.** Метод молекулярных ядер конденсации и его аналитическое использование [Текст] / Я.И. Коган // Журн. аналит. химии.–1992.–т. 47.–вып.11-12.–с. 1794 – 1803.

14. **Рыбин, Е.Н.** Способ определения микропримесей в газе [Текст] / Е.Н. Рыбин, Я.И. Коган, А.Г. Кожевников, Г.Г. Люс-Бакунин // А.с. СССР №262484 МКИ³ G01N 15/00.–Открытия. Изобретения.–1970.–№6.

15. **Шалыт, С.С.** Способ определения серосодержащих соединений в воздухе [Текст] / С.С. Шалыт, // А.с. СССР №587395 МКИ³ G01N 15/00.–Открытия. Изобретения.–1978.–№1.

16. **Коган, Я.И.** Способ определения озона в воздухе [Текст]/ Я.И. Коган, С.С. Шалыт, В.И. Ковченко // А.с. СССР №823274 МКИ³ G01N 31/00, G 01 B 13/00.–Открытия. Изобретения.–1981.–№15.

17. **Коган, Я.И.** Молекулярные ядра конденсации. Условия наблюдения и физико-химические особенности [Текст] / Я.И. Коган // Изв. АН СССР, Серия хим.–1998.– №2.–с. 208-212.

18. **Кянджециан, Р.А.** Аналитические возможности детектора молекулярных ядер конденсации для мониторинга атмосферы производств по переработке и уничтожению химического оружия [Текст] / Р.А. Кянджециан, В.Я. Кателевский, В.П. Валюхов, С.В. Демин, В.П. Капашин, А.Б. Полков, А.В. Майоров // Рос. хим. журнал.–2002.–т. 46.–с. 20-30.

19. **Рыбин, Е.Н.** Термодинамика нуклеации пересыщенного пара на молекулярных ядрах конденсации [Текст] / Е.Н. Рыбин, В.П. Валюхов, В.Д. Купцов // Журн. техн. физики.–2012.– т. 82.–вып.8.– с.22-27.

20. **Рыбин, Е.Н.** Моделирование нуклеации пересыщенного пара на молекулярных ядрах конденсации [Текст] / Е.Н. Рыбин, В.П. Валюхов, В.Д. Купцов // Журн. техн. физики.–2012.– том 82.–вып.8.– с.28-34.

21. **Коган, Я.И.** Способ определения металлоорганических примесей в газе [Текст] / Я.И. Коган, С.С. Шалыт // А.с. СССР №792095 МКИ³ G01N 15/00.–Открытия. Изобретения.–1980.–№48.

22. **Коган, Я.И.** Способ детектирования примесей в потоке газа [Текст] / Я.И. Коган // Пат. РФ №2035734 МКИ³ G01N 27/62, 15/02.– Открытия. Изобретения.–1995.–№14.

23. **Коган, Я. И.** Способ измерения концентрации микропримесей [Текст] / Я.И. Коган, Э.В. Садовникова // А.с. СССР №231206 МКИ³ G01N.–Открытия. Изобретения.–1968.–№35.

24. **Коган, Я.И.** Устройство для создания дозированного пересыщения пара веществ в потоке газа [Текст] / Я.И. Коган, В.Я. Кателевский // Пат. СССР №1741105 А1 МКИ³ G 05 D 11/00.–Открытия. Изобретения.–1992.–№ 22.

25. **Балдин, М.Н.** Препринт №19 Института геологии и геофизики

СО АН СССР [Текст] / М.Н. Балдин, Г.Г. Коденев, В.В. Кузнецов // Новосибирск.–1989.

26. **Кянджециан, Р.А.** Способ укрупнения ядер конденсации и устройство для его осуществления [Текст] / Р.А. Кянджециан, В.Я. Кателевский, Г.Г. Бакунин // Пат. РФ № 2061219 МКИ³ G01N 15/00.–Открытия. Изобретения.–1996.–№15.

27. **Соловьев, С.Н.** Способ определения микроконцентраций карбониллов металлов в потоке воздуха [Текст] / С.Н. Соловьев, В.Я. Кателевский, Р.А. Кянджециан, Д.А. Коныжев // Патент РФ № 2356029 МКИ⁴ G01N 15/00.–Открытия. Изобретения.–2009.–№ 14.

28. **Богорад, Г.И.** Аэрозольные газоанализаторы. В сб. «Методы определения газообразных соединений в атмосфере» [Текст] / Г.И. Богорад, М.Ф. Бродский, А.М. Дробиз, В.С. Медик, М.К. Ярмук // М.: Наука.–1979.–с. 155-172.

29. **Чандрасекар, С.** Стохастические проблемы в физике и астрономии. [Текст] / С. Чандрасекар // М: Ин. лит.–1947.–Гл.Ш.–§ 6.

30. **Соловьев, С.Н.** Способ неразрушающего контроля проницаемости угольных слоев [Текст] / С.Н. Соловьев, В.Я. Кателевский, Р.А. Кянджециан, О.А. Андрущенко, Р.Г. Лазарева, Д.А. Коныжев, В.Г. Русанюк // Патент РФ. № 2372121 МКИ⁴ А62В 27/00.–Открытия. Изобретения.–2009.–№ 31.

31. **Купцов, В.Д.** Газоанализаторы на основе эффекта молекулярных ядер конденсации [Текст] / В.Д. Купцов, Р.А. Кянджециан, В.Я. Кателевский, В.П. Валюхов –НТВ СПбГПУ.–сер. ИТУ. –2010.–т.113.–вып.6.– с. 145-151.

32. **Беляев, С.П.** Оптико-электронные методы изучения аэрозолей [Текст] / С.П. Беляев, Н.К. Никифорова, В.В. Смирнов, Г.И. Щелчков.–М: Энергоиздат.–1981.–232с.

33. **Kjandzhetsian, R.A.** Development and creation of automatic highly sensitive gas analyzers based on molecular condensation nucleus effect to detect dangerous substances [Текст]/ R.A. Kjandzhetsian, V.J. Katelevski, V.P. Valjuhov, S.V. Demin, V.D. Kuptsov, L.M. Vinogradsky// Proceedings of ISMTII-2009.–2009.–ISTC Special Session.–p.51-54.

34. **Кнунянц, И.Л.** Большой энциклопедический словарь. Химия [Текст]/ под ред. И.Л. Кнунянц //М: Научное издательство «Большая Российская Энциклопедия».– 1998 –792 с.

35. **Купцов, В.Д.** Светорассеяние аэрозольными частицами в газоанализаторах на молекулярных ядрах конденсации [Текст] / В.Д. Купцов, Р.А. Кянджециан, В.Я. Кателевский, В.П. Валюхов // НТВ СПбГПУ.–сер. ИТУ.–2011.–т.115.–вып.1.– с. 178-187.

36. **Грин, Х.** Аэрозоли – пыли, дымы и туманы [Текст]/Х. Грин, В. Лейн //Лен. отделение: Химия.–1972. – с.428.

37. **Борен, К.** Поглощение и рассеяние света малыми частицами [Текст]/ К. Борен, Д. Хафмен // М.: Мир.–1986. – с.660.

38. **Хюлст, Г.** Рассеяние света малыми частицами [Текст]/Г. Ван де Хюлст//М.: Иностранная литература.–1961. – с.536.

39. **Дейрменджан, Д.** Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами [Текст]/ Д. Дейрменджан//М.: Мир, 1971. – с.165.

40. **Фабелинский, И.Л.** Молекулярное рассеяние света [Текст]/ И.Л. Фабелинский // М: Наука.– 1965. – с.512.

41. **Кошкин, Н.И.** Справочник по элементарной физике [Текст]/ Н.И. Кошкин, М.Г. Ширкевич // М.: Наука.–1982. – с.208.

42. **Купцов, В.Д.** Чувствительность фотоприемных устройств волоконно-оптических линий связи [Текст] / В.Д. Купцов, В.П. Валюхов // НТВ СПбГПУ.–сер. ИТУ.–2010.–т.113.–вып.6.– с. 31-37.

43. **Чернов, Е.И.** Прецизионные фотоприемные устройства на основе фотодиодов Часть II. [Текст] / Е.И. Чернов // Обзоры по электронной технике. Серия 4: Электровакуумные и газоразрядные приборы.–1989.– вып. 1420.–с. 52.

44. **Заездный, А.М.** Основы расчетов по статистической радиотехнике [Текст] / А.М. Заездный // М: Связь.–1969.–с.448.

45. **Двайт, Г.Б.** Таблицы интегралов и другие математические формулы [Текст] / Г.Б. Двайт // М: Наука.–1966.–с.228.

46. **Градштейн, И.С.** Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений [Текст] / И.С. Градштейн, И.М. Рыжик // М: Физматлит.–1963.–с.1100.

47. Precision switched integrator transimpedance amplifier [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ivc102.pdf>

48. Photosensor modules H5773/H5783/H6779/H6780 Series [Электронный_ресурс]/Режим_доступа:http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/parts_H/H6780_series.pdf

49. Photomultiplier tubes. Basics and Applications [Электронный ресурс] /Режим_доступа:http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/ETD/pmt_handbook_complete.pdf

50. **Берковский, А.Г.** Вакуумные фотоэлектронные приборы [Текст]/ А.Г.Берковский, В.А.Гаванин, И.Н. Зайдель//М:Радио и связь.–1988.–с.272.

51. **Кувалдин, Э.В.** Системный подход к энергетическому расчету фотометрического прибора [Текст] / Э.В. Кувалдин // Научное приборостроение.–2003.–т.13.–№.2.– с. 52-56.

52. **Демин, С.В.** Газоанализаторы на молекулярных ядрах конденсации для определения концентрации отравляющих веществ [Текст] / С.В. Демин, В.Д. Купцов, В.П. Валюхов, В.Я. Кателевский // НТВ СПбГПУ.–сер. ИТУ.–2011.–т.120.–вып.2.– с. 183-191.

53. **Кателевский, В.Я.** Автоматические газоанализаторы санитарно-гигиенического контроля содержания паров люизита и иприта [Текст]/ В.Я. Кателевский, Р.А. Кянджециан, Д.А. Коныжев, С.Н. Соловьёв, В.П. Валухов, С.В. Дёмин //Российский Химический Журнал.–2010.–т. LIV.– вып.4.–с.107-114.

54. **Чебыкин, В.В.** Устройство для определения микропримесей в газе [Текст]/ В.В. Чебыкин, С.Н. Соловьёв, В.Я. Кателевский, Р.А. Кянджециан, Р.Г. Лазарева, О.А. Андрущенко // Патент Р.Ф. № 2265205 МКИ⁴ G01N 15/00.–Открытия. Изобретения.–2005.–№ 33.

55. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении [Электронный ресурс] / Режим доступа <http://www.opcw.org/ru/konvencija-o-khimicheskom-oruzhii/zagruzit-konvenciju/>

56. Федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» [Электронный ресурс] / Реж. _доступа <http://fcp.vpk.ru/cgi-in/cis/fcp.cgi/Fcp/ViewFcp/View/2009/159/>

57. **Холстов, В.И.** Химическое разоружение. Практика обеспечения выполнения конвенционных обязательств по запрещению химического оружия и его уничтожению [Текст] / В.И. Холстов //Российский Химический Журнал.–2010.–т. LIV.– вып.4.–с.5-10.

58. **Шевченко, А.В.** Научно-техническая политика на завершающих этапах химического разоружения [Текст]/А.В. Шевченко, Г.Е. Никифоров //Российский Химический Журнал.–2010.–т. LIV.– вып.4.–с.12-15.

59. **Фёдоров, В.А.** Физикохимия и технология получения высокочистого мышьяка и его соединений из продуктов детоксикации люизита [Текст]/ В.А. Фёдоров, Н.А. Потолоков, С.В. Николашин, С.А. Борисов, Т.К. Менщикова, Е.П. Шай, Р.В. Хохлов, А.В. Шевченко, В.И. Холстов// Российский Химический Журнал.–2010.–т. LIV.– вып.4.–с.56-67.

60. **Лебедев, А.В.** Газоаналитические приборы для контроля рабочей зоны и вентиляционных выбросов на объектах по уничтожению химического оружия [Текст]/ А.В. Лебедев, И.Б. Лурье, Н.П. Кесельман, И.В. Коваленко, Г.Н. Безруков // Российский Химический Журнал.–2010.– т. LIV.– вып.4.–с.104-107.

61. **Степанов, Е.В.** Методы высокочувствительного газового анализа молекул-биомаркеров в исследованиях выдыхаемого воздуха [Текст]/ Е.В. Степанов // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова.–2005.– том 61.–с.5-47.

62. **Бинги, В.Н.** Высокочувствительный анализ NO, NH₃ и CH₄ в выдыхаемом воздухе с помощью перестраиваемых диодных лазеров [Текст]/ В.Н. Бинги, Е.В. Степанов, А.Г. Чучалин, В.А. Миляев, К.Л. Москаленко, Ю.А. Шулагин, Л.Р. Янгуразова // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова.–2005.–том 61.–с.189-210.

63. **Степанов, Е.В.** Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул-биомаркеров. [Текст]/ М: Физматлит.–2009.–416 с.

64. **Подгаецкая, О.Ю.** О природе уремического запаха при хронической почечной недостаточности. Перспективы определения аммиака в выдыхаемом воздухе [Текст]/ О.Ю. Подгаецкая, В.П. Валюхов, Б.Г. Лукичев, Б.В. Юрин // Нефрология.–2007.–т.11.– №2.–с. 26-30.

65. Конвенция о маркировке пластических взрывчатых веществ в целях их обнаружения. Принята в Монреале на дипломатической конференции, проведенной ИКАО 12 февраля – 1 марта 1991 года. [Эл. ресурс] / Режим доступа <http://www.zaki.ru/pagesnew.php?id=1218>

66. **Смирнов, С.П.** Маркирующее вещество [Текст]/ С.П. Смирнов, И.З. Ахметов, Р.Х. Габдуллин, В.М. Ганшин, А.В. Майоров, И.К. Махонин, А.К. Савенко, А.В. Фесенко, А.В. Чебышев // Патент Р.Ф. № 2134253 МКИ³ C06B 23/00.–Опубл 10.08.99.