

УДК 543.272.3

ОПТИЧЕСКИЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА И ЕГО УТЕЧЕК

© Гребенников В.Н., Манорик П.А., Шульженко А.В., Сидорова Н.А.,

Федо-
ренко М.А., 2004

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины (г. Киев)

Для количественного определения концентрации аммиака и величин его утечек через сквозные дефекты конструкций предложен простой по конструкции и в изготовлении твердотельный химический сенсор состава (бромтимоловый синий индикатор): (барий сернокислый): (порошок фторопласта)=0,5:89,5:10,0. Приведены также результаты расчетов функции Кубелки-Мунка, выполненные по данным спектрофотометрических измерений коэффициента диффузного отражения от поверхности сенсора, и показано, что градуировочная зависимость изменения этой функции от содержания аммиака в диапазоне его концентраций от 0,01 до 0,20 мг/л – линейна. В пределах этого концентрационного диапазона разработанный сенсор может быть использован для количественного определения низких концентраций аммиака

В настоящей работе поставлена цель:

разработать оптический измерительный преобразователь для количественного определения аммиака и величин его утечек, положив в основу принципа работы преобразователя регистрацию монохроматического света, отраженного от поверхности твердотельного химического сенсора;

исследовать характеристики такого преобразователя;

сопоставить результаты измерений разработанным преобразователем концентраций аммиака с ранее полученными результатами измерений таких же концентраций этого анализатора спектрофотометром [1].

Оптический измерительный преобразователь, предлагаемый нами, состоит из ячейки проточного типа, где расположен чувствительный к аммиаку твердотельный химический сенсор, источника и приемника света, а также сопрягаемого с ЭВМ электронного устройства для приема и обработки аналитического сигнала, поступающего от сенсора.

Сконструированная нами для экспериментов проточная ячейка схематически изображена на рис. 1. Она представляет собой емкость 1 цилиндрической формы со съёмными торцевыми крышками 2, 3, снабжённую двумя патрубками 4, 5 с воздушными вентилями 6, 7, предназначенными для продувки ячейки чистым сжатым воздухом, и резиновой

мембраной 8 для ввода шприцем в полость ячейки калиброванных воздушно-аммиачных смесей, приготовленных по ранее описанной методике [1]. Для исключения появления бликов на внутренних поверхностях стенок ячейки в качестве конструкционного материала для ее изготовления использован эбонит. На внутренней поверхности нижней крышки 2 ячейки закреплен твердотельный химический сенсор 9. Напротив сенсора на расстоянии около 30 мм от его поверхности в верхней крышке 3 ячейки закреплены светодиод VD1 – источник падающего света ($\lambda_{\text{эф}} \approx 620$ нм) и приемник отраженного света этой длины волны (фототранзистор VT2). Светодиод расположен таким образом, что генерируемый им световой поток направлен по нормали к поверхности сенсора. Фототранзистор же, как показано на рис. 1, ориентирован под углом 8-12° к этой нормали. Объем полости проточной ячейки при наличии в ней сенсора, источника и приемника света составляет около 5 см³.

Электронное устройство, принципиальная схема которого представлена на рис. 2, предназначено для генерации световых импульсов, приема, обработки аналитического сигнала и передачи данных на ЭВМ с помощью интерфейса RS-232.

Базовой основой этого электронного устройства является микроконтроллер PIC 16C73, который име-

ет встроенный аналого-цифровой преобразователь. С выхода микроконтроллера через транзистор VT1 на светодиод VD1 подаются импульсы тока. Светодиод VD1 генерирует световые импульсы, которые, отразившись от поверхности сенсора, попадают на фототранзистор VT2. С коллектора этого транзистора через емкость C1 переменное напряжение для усиления сначала поступает на инвертирующий вход операционного усилителя A1, а затем на аналоговый вход микроконтроллера D1. Последний преобразует выходное напряжение в цифровой код и передает его на ЭВМ. Выходы микроконтроллера с входами ЭВМ согласует микросхема A2. Роль источника опорного напряжения для аналого-цифрового преобразователя выполняет микросхема A3.

С помощью простой программы, написанной на языке *QBASIC*, результаты измерений концентраций аммиака оптическим измерительным преобразователем для последующей обработки считываются и записываются в файл данных в виде разности напряжений $\Delta U = U - U_0$, где U и

$U_0 = 242,5$ мВ – измеренные величины напряжений в присутствии и в отсутствии аммиака соответственно.

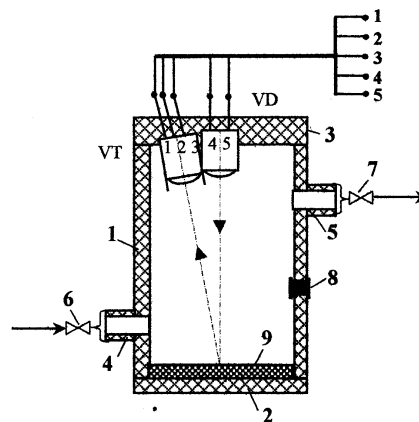
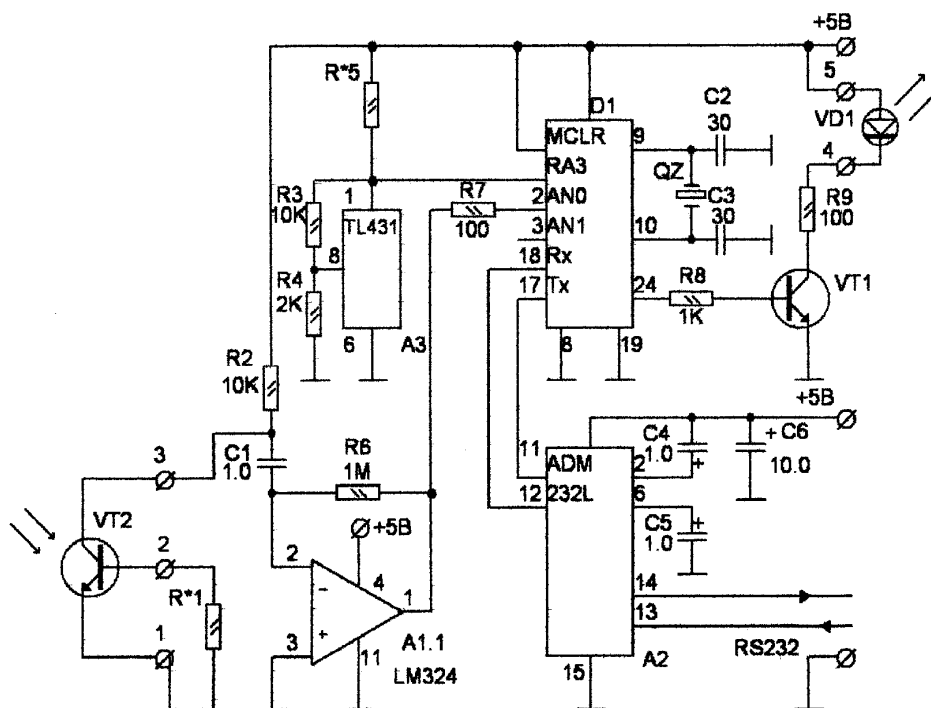


Рис. 1. Схематическое изображение проточной ячейки оптического измерительного преобразователя



QZ (3.579.545); VT1- KT315Б; VD1- АЛ 307Б; А1- LM 324; А2- ADM 232L; А3- TL 431; D1- PIC 16C73

Рис. 2. Принципиальная схема электронного устройства оптического измерительного преобразователя для приема, обработки и передачи на ЭВМ аналитического сигнала от твердотельного химического сенсора

Перед каждым введением в ячейку оптического измерительного преобразователя воздушно-аммиачных смесей с известным содержанием аммиака ее продувают чистым сжатым воздухом от компрессора. Достижение величины напряжения

$U_0 = 242,5$ мВ на выходе оптического измерительного преобразователя свидетельствует о полной десорбции с поверхности сенсора предыдущей пробы аммиака. Для каждой очередной калиброванной воз-

душно-аммиачной смеси, введенной шприцем в ячейку после предварительного термостатирования, определяют соответствующее концентрации аналита в ячейке значение $\Delta U = U - U_0$.

При наличии в ячейке аммиака разность напряжений ΔU связана с относительным диффузным отражением от поверхности сенсора через параметр T , который определяют по формуле: $T = (U_0 - \Delta U) / U_0$.

Как и в работе [1], для количественного определения концентрации аммиака оптическим измерительным преобразователем применяется функция Кубелки-Мунка $F(T)$, зависимость которой от содержания этого аналита C_{NH_3} в ячейке преобразователя может быть представлена следующим образом:

$$F(T) = \frac{(1-T)^2}{2 \cdot T} = k \cdot C_{NH_3},$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Правомочность использования этой пропорциональной зависимости между $F(T)$ и C_{NH_3} для определения концентраций аммиака оптическим измерительным преобразователем подтверждается представленной на рис.3 зависимостью. Как видно из рис.3, в диапазоне концентраций аммиака от $2,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1 моль/л = $17 \cdot 10^3$ мг/л) зависимость $F(T)$ от C_{NH_3} для преобразователя является линейной.

Для сопоставления результатов измерений концентраций аммиака, ранее полученных с помощью серийного спектрофотометра SPECORD M40 [1], с результатами измерений таких же концентраций этого аналита с помощью оптического измерительного преобразователя, нами построена корреляционная зависимость между соответствующими значениями функций Кубелки-Мунка (рис.4). Проверка статистической значимости коэффициента корреляции [3] показала, что при одинаковых условиях эксперимента результаты измерений низких концентраций аммиака твердотельным химическим сенсором в сочетании с предлагаемым оптическим измерительным преобразователем удовлетворительно коррелируют с результатами измерений таких же концентраций аммиака твердотельным химическим сенсором в сочетании со спектрофотометром.

Таким образом, в диапазоне концентраций аммиака от $2,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л разработанный оптический измерительный преобразователь на основе твердотельного химического сенсора может быть рекомендован для количественного определения содержания этого аналита в окружающей среде (контроль суммарной негерметичности) или, опосредованно, для количественного определения величин

его утечек через сквозные дефекты конструкций (контроль локальной негерметичности).

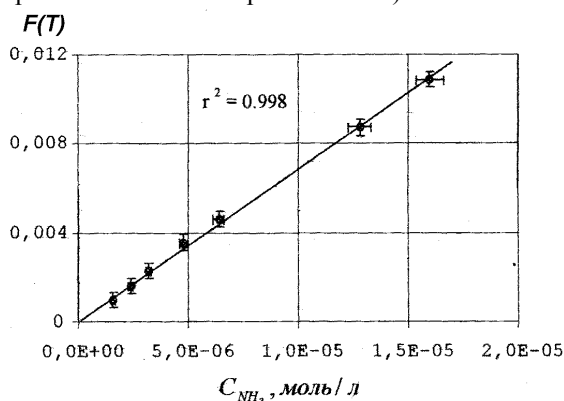


Рис. 3. Зависимость функции Кубелки-Мунка $F(T)$ от концентрации аммиака C_{NH_3} в проточной ячейке оптического измерительного преобразователя при температуре 298 К и относительной влажности 38% (r - коэффициент корреляции)

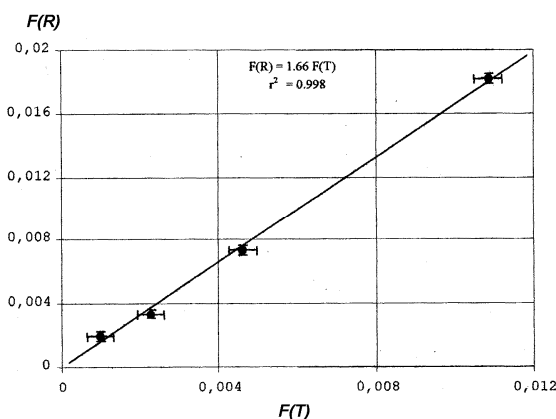


Рис. 4. Корреляционная зависимость между значениями функции Кубелки-Мунка $F(R)$ и $F(T)$, рассчитанными соответственно по результатам измерений одних и тех же концентраций аммиака спектрофотометром SPECORD M40 и оптическим измерительным преобразователем при температуре 298 К, относительной влажности 38% (r - коэффициент корреляции)

1. Гребенников В.Н., Манорик П.А., Шульженко А.В., Сидорова Н.А. Твердотельный химический сенсор на основе бромтимолового синего индикатора для оптических измерителей концентрации аммиака//Техн. диагностика и неразрушающий контроль.–2004.– №3. 2. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения / Успехи физических наук. -1965, Т.85, №2.– С.365-380. 3. Доерфель К. Статистика в аналитической химии: Пер. с англ.-М.:Мир. 1969.– 248с.