

ВЕСТНИК

МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ЭКОЛОГИИ
И БЕЗОПАСНОСТИ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Том 26 № 3
2021



Санкт-Петербург

ISSN 1605-4369

**ВЕСТНИК
МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ЭКОЛОГИИ
И БЕЗОПАСНОСТИ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ
(МАНЭБ)**

Теоретический и научно-практический журнал

Том 26, № 3 2021 г.

Журнал основан в 1995 году

Учредитель журнала: Международная академия наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ).

Главный редактор: доктор технических наук, профессор Родин Геннадий Александрович

Врио главного редактора: к.т.н., член-корреспондент МАНЭБ Родин Владислав Геннадьевич

Заместитель главного редактора: кандидат технических наук, доцент Малаян Карпуш Рубенович

Заведующий редакцией: кандидат технических наук, доцент Занько Наталья Георгиевна

Редакционный совет:

Русак Олег Николаевич – председатель Редакционного совета, доктор технических наук, профессор, Президент МАНЭБ

Агошков Александр Иванович – доктор технических наук, профессор

Алборов Иван Давыдович – доктор технических наук, профессор

Бородий Сергей Алексеевич – доктор сельскохозяйственных наук, профессор

Иванов Андрей Олегович – доктор медицинских наук, профессор

Ковязин Василий Федорович – доктор биологических наук, профессор

Минько Виктор Михайлович – доктор технических наук, профессор

Мустафаев Ислам Ибрафил оглы – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Азербайджана

Петров Сергей Афанасьевич – доктор технических наук, профессор

Петров Сергей Викторович – кандидат юридических наук, профессор

Чердабаев Магауия Тажигараевич – доктор экономических наук, профессор (Казахстан)

Чжан И - доктор технических наук, профессор (КНР)

Редакционная коллегия:

Баранова Надежда Сергеевна – доктор сельскохозяйственных наук, доцент

Бардышев Олег Андреевич – доктор технических наук, профессор

Чжан И – доктор технических наук, профессор (КНР)

Воробьев Дмитрий Вениаминович – доктор медицинских наук, профессор

Габибов Фахраддин Гасан оглы – кандидат технических наук, старший научный сотрудник (Азербайджан)

Ибадулаев Владислав Асанович – доктор технических наук, профессор

Грошин Сергей Михайлович – доктор медицинских наук, профессор

Ефремов Сергей Владимирович – кандидат технических наук, доцент

Линченко Сергей Николаевич – доктор медицинских наук, профессор

Позднякова Вера Филипповна – доктор сельскохозяйственных наук, профессор

Фаустов Сергей Андреевич – кандидат медицинских наук, доцент

Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ) и размещается на сайте Научной электронной библиотеки eLIBRARY (www.elibrary.ru).

Информация о журнале размещена на сайте www.vestnik-maneb.ru.

За использование сведений, не подлежащих публикации в открытой печати, ответственность несут авторы.

Адрес редакции: 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5, тел/факс: (812)6709376,
электронная почта: vestnik_maneb@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к номеру	6
Зайцева В.В., Михайленко В.С., Кича М.А. Основы и современные аспекты спектроскопии комбинационного рассеяния	7
Бударин С.Н., Зайцева В.В., Кича М.А., Михайленко В.С., Храмов Б.Л. Средства нормализации газовой среды объектов Военно-Морского Флота после пожара и пожаротушения системой азотного пожаротушения	12
Зайцева В.В., Михайленко В.С., Кича М.А. История возникновения и перспективы использования термокондуктометрического метода газового контроля	18
Зайцева В.В., Кича М.А., Маловик Д.С., Михайленко В.С., Кича Д.А., Кича Е.И. Зависимость точности определения предела случайной погрешности воспроизведения или определения физической величины техническим средством от количества измерений.....	27
Бударин С.Н., Зайцева В.В., Кича М.А., Маловик Д.С., Михайленко В.С., Кича Е.И. Средства регулируемого снятия давления, в том числе для обеспечения работы локальных средств очистки воздуха объектов, в которых очищаемая воздушная среда находится под избыточным давлением	31
Зайцева В.В., Михайленко В.С., Кича М.А. История создания и перспективы использования индикаторных трубок как средств газового контроля.....	35
Кича М.А., Михайленко В.С., Бочаров А.В., Петров В.А., Малеко О.Н., Бородин М.А., Авакян А.С. Основные технические решения и характеристики штатного средства нормализации газовой среды после пожара и пожаротушения системой азотного пожаротушения....	44
Зайцева В.В., Кича М.А., Маловик Д.С., Михайленко В.С., Кича Е.И., Малеко О.Н. Основные технические решения и характеристики газодинамической установки для создания многокомпонентных газовой среды, используемой для проверки средств очистки воздуха	49
Зайцева В.В., Кича М.А., Маловик Д.С., Михайленко В.С., Кича Е.И., Бородин М.А., Авакян А.С. Экспериментальные данные по коэффициентам теплоотдачи рядов трубчатых электронагревателей в средствах нагрева воздушной среды	54
Зайцева В.В., Михайленко В.С., Кича М.А. Методы лазерной спектроскопии: краткая характеристика и области применения	61
Зайцева В.В., Михайленко В.С., Кича М.А. Принципы хемилюминесцентного анализа.....	68
Зайцева В.В., Михайленко В.С., Кича М.А. История развития и перспективы применения электрохимического метода газового контроля.....	74

С прискорбием сообщаем что 21 октября 2021 года на 85 году жизни скончался

РУСАК ОЛЕГ НИКОЛАЕВИЧ

доктор технических наук, профессор

Президент МАНЭБ, председатель Редакционного совета

Заслуженный деятель науки и техники РФ, Заслуженный эколог РФ



Не стало Олега Николаевича Русака. Не верится, что этот могучий, как дуб, человек может уйти из жизни так внезапно. Ещё вчера, 21 октября, мы с ним общались во время видеоконференции «Актуальные проблемы БЖД», где он выступил с обобщением докладов, изложив, как всегда, ясно и целеустремленно свои взгляды на нынешнее состояние той области знаний, которую он основал и развивал, а вечером в 18 часов его настигла нежданная смерть, перестало биться его бес покойное сердце...

Никогда ни на что не жаловался, вот только ноги, натруженные в молодости спортивными тренировками, давали о себе знать, почему и два года назад ушёл с работы, чтобы не подниматься пешком к себе на кафедру в Лесотехнической академии, где он служил с 1968г. и провёл активную жизнь и деятельность более 50 лет.

Родился Олег Николаевич 9 января 1937г. в Ленинграде. В войну оказался на Украине, в оккупации, о которой не любил рассказывать. Гордился званием горного инженера, окончив в 1962г. Ленинградский горный институт, после которого отработал на Севере инженером на шахте по вентиляционным системам.

Целеустремленность, любознательность, изобретательность и активная жизненная позиция привели его в науку и общественную деятельность.

Вернувшись в родной Горный институт, успешно защитил кандидатскую диссертацию. А с 1968г. началась его преподавательская деятельности в Лесотехнической академии на кафедре Охраны труда, где занимался не только учебной и научной работой, но был и профсоюзным деятелем в масштабах вуза.

С 1976г. д.т.н., профессор Русак О.Н. заведует кафедрой Охраны труда, впоследствии ставшей кафедрой БЖД, а уже перед уходом на заслуженный «отдых» впервые в России кафедра по инициативе Русака О.Н. была переименована в Биотехносферную безопасность.

Велики заслуги Олега Николаевича в развитии новых направлений в охране труда, основании учебной дисциплины «Безопасность жизнедеятельности», научной области «Безопасность деятельности человека». Огромная роль Русака О.Н. в создании в 1988г. первой в СССР общественной организации в области безопасности «Ленинградский союз специалистов по безопасности деятельности человека», целью которой является объединение усилий его членов и активизация деятельности, направленной на обеспечение защиты жизни и здоровья людей в любых условиях их обитания. Это было его альтер-эго.

Выдающуюся роль сыграл Русак О.Н. в создании в 1993г. Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности, объединившей в настоящее время более 100 отделений в России и в мире. Большой заслугой Олега Николаевича и его сподвижников

является тот факт, что с 2000г. МАНЭБ стала ассоциированным членом Департамента общественной информации (ДОИ) ООН, а с 2003г. представлена в Экономическом и Социальном Совете ООН - ECOSOC. **Уместно отметить, что говорим Русак - понимаем МАНЭБ, говорим МАНЭБ - понимаем Русак.**

О его большой научно-исследовательской, учебно-педагогической и организаторской работе свидетельствуют звания, награды, должности: заслуженный деятель науки и техники РФ (1994), заслуженный эколог РФ (2002), лауреат премии Президента РФ в области образования (2003), полный кавалер знака «Горняцкая слава» (2006), автор более 700 научных трудов, член кандидатских и докторских специализированных Советов, главный редактор журнала «Безопасность жизнедеятельности», изобретатель СССР, золотая медаль ВДНХ.

О его многогранной общественной деятельности свидетельствует краткий перечень функций: был длительное время членом Научного Совета «Охрана труда» при ГКНТ и ВЦСПС, членом НТС Минлеспрома, в настоящее время - член Президиума ФУМО «Техносферная безопасность и природопользование», член Президиума Объединённого Научного совета по охране труда Минтруда РФ, вице-президент Всероссийского объединения АСОТ.

За сухим перечнем наград, званий, должностей стоит монументальная личность с живым характером, с необходимой строгостью, но с чувством юмора, уважительного отношения к окружающим, к их мнению, гостеприимный хозяин, любитель человеческого общения.

Мы счастливы, что общались, спорили, дружили, ездили в многочисленные командировки на международные и региональные конференции, участвовали во многих важных мероприятиях, что мы были рядом с ним.

Нам очень будет не хватать нашего Учителя, живой легенды. Прощай, дорогой Олег Николаевич.

Мы выражаем наше искреннее соболезнование родным и близким.

Благодарная память о нем останется в наших сердцах

Президиум МАНЭБ

ПРЕДИСЛОВИЕ К НОМЕРУ

Номер журнала посвящён не сильно распространённой, но при этом крайне актуальной проблеме безопасности нахождения в замкнутых и герметичных помещениях.

Проблема сохранения и поддержания состава атмосферы замкнутого пространства известна немногим, но ее актуальность нельзя недооценивать, поскольку от успешности ее решения может зависеть, например, жизнь и здоровье экипажей подводных кораблей, а следовательно, и обороноспособность страны.

В номере озвучены такие актуальные вопросы как:

- проблемы современных средств нормализации газовой среды после пожара и пожаротушения системой азотного пожаротушения. В материале рассматривается описание перспективного устройства нормализации применительно к объектам ВМФ. Уделено особое внимание сравнению предлагаемой к разработке системы с серийными и проектируемыми аналогичными изделиями. Сделаны выводы о необходимости модернизации существующих аварийных и штатных средств очистки воздуха;

- описание основных технических характеристик первого в мире комплекса нормализации газовой среды после пожара на начальных его стадиях и пожаротушения системой азотного пожаротушения. В материале представлен готовый комплекс по очистке газовой среды, его аэродинамические и энергетические характеристики, вид его составных частей;

- высокопроизводительные способы редуцирования воздушной среды и устройства для его реализации. В данном материале особое внимание уделено простым методам, обеспечивающим высокую надежность изделий. Представлена конструкция существующего изделия, реализующего предложенный способ;

- описание основных технических характеристик действующей газодинамической установки для создания многокомпонентных газовой среды с заданными значениями массовой концентрации неорганических и органических компонентов, используемой для проверки эффективности и ресурса средств очистки воздуха.

- описание развития и перспектив использования основных физико-химических методов для определения состава газовой смеси.

В публикуемых материалах приведены оригинальные разработки по обеспечению производственной и экологической безопасности. Предлагаемые решения и выводы авторов отражают наиболее важные принципы совершенствования безопасной деятельности человека (принципы поддержания постоянства состава атмосферы герметичных помещений).

УДК 543.27

ОСНОВЫ И СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Зайцева В.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru, **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, **Кича М.А.**, младший научный сотрудник – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия»

Аннотация. Статья посвящена основам метода комбинационного рассеяния, устройству спектрометра, достоинствам и недостаткам метода как аналитического инструмента и основным современным разновидностям спектроскопии комбинационного рассеяния, делающим метод уникальным для детектирования разнообразных веществ.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, рамановская спектроскопия, лазер, неупругое рассеяние.

FUNDAMENTALS AND MODERN ASPECTS OF RAMAN SPECTROSCOPY

Zaitseva V.V., Mikhailenko V.S., Kicha M.A.

Annotation. The article is devoted to the basics of the Raman method, the design of the spectrometer, the advantages and disadvantages of the method as an analytical tool, and the main modern varieties of Raman spectroscopy, which make a method unique for the detection of various substances.

Keywords: Raman spectroscopy, laser, inelastic scattering.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) или рамановская спектроскопия (РС) появилась более 80 лет назад и с тех пор широко используется на практике. Можно назвать такие области применения спектроскопии КР как:

- биологическая и медицинская диагностика;
- фармацевтика;
- материаловедение;
- судебная экспертиза;
- анализ и контроль производственных процессов;
- изучение окружающей среды;
- геммология;
- геология и минералогия;
- сельскохозяйственная и пищевая промышленность;
- полупроводниковая и энергетическая промышленность;
- искусство и археология.

Впервые появление новых линий в спектре рассеянного света на кристаллах кварца наблюдали в 1928 г. советские ученые Г.С. Ландсберг и Л.И. Мандельштам, назвавшие увиденное явление комбинационным рассеянием света. На неделю позже комбинационное рассеяние наблюдали индийские ученые Ч.В. Раман и К.С. Кришнан на жидкостях,

источником света в их случае являлись солнечные лучи. В 1930 г. Нобелевской премии по физике за открытие эффекта неупругого рассеяния света был удостоен только Ч.В. Раман, а оптический эффект получил его имя. Название комбинационное рассеяние означает, что спектр рассеяния представляет собой комбинацию частот возбуждающего света и собственных колебаний молекулы. Однако, в иностранной литературе термин КР не встречается, используется название – эффект Рамана.

Метод представляет собой молекулярную спектроскопию для наблюдения за неэластично рассеянным светом и позволяет идентифицировать вибрационные состояния (фононы) молекул. Поэтому спектроскопия КР является бесценным инструментом для молекулярного получения отпечатков пальцев и контроля изменений в молекулярной структуре связей. Метод КР привлекателен тем, что при воздействии на образец только светом можно получить информацию о свойствах объекта, недоступную иными способами.

Измеряемым параметром в спектроскопии КР является разница между энергией падающего света и энергией рассеянного света. Рассеяние – очень быстрый процесс поглощения и испускания фотона. При таком поглощении фотона молекула не переходит в устойчивое возбужденное состояние, реализуется ее «виртуальное» (нестабильное возбужденное) состояние. Далее возможны различные способы релаксации: молекула может вернуться в основное состояние, испустив фотон с энергией, равной энергии фотона падающего света; этот процесс является эластичным, его называют распределением Рэлея. Если испускаемый фотон имеет меньшую энергию по сравнению с энергией возбуждающего фотона, процесс называется стоксовым сдвигом рамановского распределения. Еще одна возможность реализуется, когда молекула находится в фононном (вибрационном) состоянии, возбуждается и переходит в виртуальное состояние, затем возвращается в основное состояние и испускает фотон с более высокой энергией, чем энергия фотона падающего света; этот эффект называется антистоксовым рамановским распределением. Оба рамановских сдвига содержат одну и ту же молекулярную информацию. Поскольку большинство молекул находятся в основном состоянии при комнатной температуре, вероятность антистоксовского сдвига очень низкая. В результате этого большинство рамановских измерений выполняются только при стоксовом сдвиге. Существует линейная зависимость между мощностью рассеяния и интенсивностью падающего света, а также между мощностью рассеяния света и обратной величиной длины волны, взятой в четвертой степени.

Стоит отметить, что колебательные состояния, исследуемые в спектроскопии КР, являются такими же, что и в ИК спектроскопии. Однако колебания, сильно проявляющиеся в ИК спектре, обычно слабо проявляются в спектре КР, и наоборот. Таким образом, КР и ИК спектроскопия – это взаимно дополняющие методы, первый основан на рассеянии, а другой – на поглощении света. В ИК спектрах проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением дипольного момента, в спектрах КР проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением поляризуемости молекулы. В отличие от спектра поглощения, форма рамановского спектра (рамановский сдвиг, выраженный в см^{-1}) не зависит от длины волны возбуждения. Это свойство метода делает возможным использование различных энергий возбуждения, что можно использовать для предотвращения мешающего влияния побочных процессов фотодеградациии, абсорбции или флуоресценции образца. Другой положительный момент заключается в том, что все рамановские спектры, полученные с разными источниками света, можно сравнивать напрямую. Еще одно преимущество –

спектроскопия КР не требует специальной подготовки образца и нечувствительна к полосам поглощения. Это свойство облегчает процесс непосредственного измерения в твердых, жидких и газообразных средах, а также измерения через прозрачные материалы, такие как стекло, кварц, пластмасс. Кроме того, спектроскопия КР позволяет анализировать симметричные гомоядерные двухатомные молекулы, которые невозможно определять методом ИК спектроскопии.

Основными частями современного рамановского спектрометра являются лазер (в качестве источника возбуждения), детектор и микроскоп или оптоволоконный датчик для получения сигнала от образца. Используемой на практике элементной базе (лазерах, оптике, зондах и т.д.), способам подавления различного типа шумов посвящен подробный обзор [1].

На сегодняшний день применяются CW-лазеры ($P = 1 \text{ mW} - 20 \text{ W}$), газовые лазеры (Ar^+ , Kr^+ , He-Ne , He-Cd), твердотельные лазеры (Nd:YAG -лазеры с диодной накачкой, $\lambda = 1064, 532$ (355, 266, 213) нм).

Основными требованиями к лазеру являются: стабильность и узкополосность, также важную роль играет величина длины волны, неправильный ее выбор может привести к возникновению флуоресценции, способной перекрыть рамановский сигнал. Способностью максимального подавления эффекта флуоресценции без сужения спектрального диапазона или разрешения обладают диодные лазеры, стандартными для анализа органических соединений являются лазеры на 785 нм. Для повышения чувствительности к неорганическим молекулам используются лазеры 532 нм. Поскольку рамановское рассеяние слабое, оно требует длительного времени интегрирования для получения четкого сигнала, поэтому для подавления темнового шума применяется ТЕ-охлаждаемый спектрометр.

Самым эффективным методом фокусировки лазерного пучка на образец, сбора рамановского рассеяния и направления его в спектрометр является установка оптоволоконного датчика.

Гибкость оптических волокон позволяет установить датчик в твердом образце, погрузить его в жидкость или суспензию, датчик можно также подключить к микроскопу и другим приспособлениям.

Для снятия спектров КР используют установки с различной геометрией лучей и различными поляризаторами на входящем или исходящем пучке. Геометрия системы (угол между падающим и регистрируемым лучами) влияет на то, какие компоненты индуцированного дипольного момента дадут вклад в интенсивность линий.

Рамановский эффект чрезвычайно слабый, поэтому сигнал необходимо собирать под углом к нормали поверхности образца. Это становится причиной интерференции с рассеянием Рэлея, поэтому собранный сигнал пропускают через широкополосный фильтр и затем направляют в спектрометр.

Для реализации многоканальной регистрации спектров КР света используются CCD-детекторы (charge-coupled device, приборы с зарядовой связью, ПЗС), представляющие собой линейный (двумерный) массив МДП-структур. Число таких МДП элементов составляет $\sim 10^6$. Такие спектрометры применяются при малых концентрациях материала, увеличивающих чувствительность детектора. Травление поверхности детектора в несколько микрон значительно снижает вероятность повторного поглощения электронов, что увеличивает квантовую эффективность (чувствительность) детектора с 35 % до более чем 90 %, о чем подробнее будет сказано далее.

Наиболее слабым местом спектроскопии КР является малая интенсивность сигнала. Для ее повышения разработаны специальные методы КР. Первый и самый простой способ усилить сигнал КР – использовать резонансную частоту возбуждения. Это случай, когда энергия света, используемого для регистрации спектра КР, соответствует энергии реального электронного перехода. Иными словами, когда частота возбуждения попадает в область поглощения вещества, наблюдается резонансное комбинационное рассеяние (РКР или Resonance Raman spectroscopy, RR), интенсивность которого на несколько порядков превышает обычное КР. Такого эффекта можно достичь, используя лазеры с перестраиваемой длиной волны излучения. В условиях резонансного возбуждения возрастает сечение неупругого рассеяния света до 10^3 – 10^5 раз, что увеличивает сигнал КР света при характеристике и проведении исследований низкоразмерных систем с малыми размерами рассеивающих областей.

Второй способ усиления сигнала КР света – это спектроскопия КР с оптическим пинцетом (RSOT – Raman Spectroscopy Optical Tweezers), которая позволяет увеличивать интенсивность КР за счет увеличения времени накопления сигнала от одиночных молекул или клеток в растворе, при этом не осажая и не фиксируя их. Оптический пинцет представляет собой прибор, дающий возможность манипулировать микроскопическими объектами с помощью лазерного света: частички, попадают в фокус лазерного луча как в ловушку.

Как было описано выше, стоксовы линии КР гораздо интенсивнее антистоксовых. При этом антистоксовые линии представляют больший интерес, потому что в этой области отсутствует люминесценция образца. Для получения интенсивного спектра антистоксового КР применяется метод КАРС — когерентное антистоксовое рассеяние света (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering, CARS).

В КАРС-спектроскопии используется не один источник света, а три: первый источник называется волной накачки (pump) – ν_1 , второй представляет собой излучение со стоксовой частотой ν_2 , третий – это пробный луч, частота которого плавно изменяется ν' . Эти лучи взаимодействуют друг с другом, а также с колебаниями молекул исследуемого вещества. Если разность частот $\nu_1 - \nu_2$ входит в резонанс с собственными колебательными частотами молекулы, то возникает интенсивное когерентное (т.е. согласованное по фазе колебаний) антистоксово излучение (с частотой $\nu_3 = \nu_1 - \nu_2 + \nu'$).

Помимо большей интенсивности и отсутствия люминесценции, на спектрах КАРС легче различать близкорасположенные пики, благодаря когерентности рассеянного света, что особенно важно при изучении структурно схожих биомолекул. Большинство современных приложений данного метода связано с изучением липидов.

Одним из самых перспективных методов усиления сигнала КР является помещение молекулы вблизи наночастиц благородных металлов. Существуют два варианта реализации этого подхода: поместить наночастицу на поверхность иглы атомно-силового микроскопа и зондировать исследуемые молекулы, регистрируя сигнал КР. В этом случае метод будет называться TERS (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy). Во втором случае исследуемые молекулы помещают на поверхность наночастиц металла и регистрируют КР обычным способом. Этот метод называется гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) или SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Эффект SERS обнаружен в 1974 г. Fleischman и соотр. как усиление на 6 порядков величины рамановского сигнала пиридина на поверхности серебряного электрода с наношероховатостями.

Для этого метода характерно усиление линий в 10^4 - 10^5 раз по сравнению с обычным измерением. Предложены два механизма усиления. Первый основывается на эффекте плазмонного резонанса. Плазмонный резонанс – это резонанс частоты падающего света и частоты коллективных колебаний свободных поверхностных электронов металла (квант таких колебаний называется плазмон). Плазмонный резонанс приводит к многократному усилению электрического поля вблизи наночастиц металла – таким образом, наночастицы металла выступают в качестве «наноантенн». Теоретически это усиление может достигать 14 порядков, т. е. 100 триллионов раз [2]. Иначе можно сказать, что свет возбуждает в металлических наночастицах поверхностные плазмоны (волны зарядовой плотности), которые могут входить в резонанс с рамановскими электромагнитными волнами, усиливая последние. Второй базируется на предположении о том, что при попадании света на образец происходит перенос электрона с металла на молекулу, что вызывает увеличение дипольного момента и ее поляризуемости, а значит, увеличивает комбинационное рассеяние.

SERS-Активными объектами являются металлические наноструктуры из Ag, Au, Cu, Pt, Li, In с масштабом шероховатостей от 10 до 100 нм. В качестве SERS-подложек используются электрохимически загрубленные поверхности металлических электродов (многократные последовательные окислительно-восстановительные циклы), островковые пленки, получаемые вакуумным напылением металла на диэлектрическую подложку, нанолитографически полученные массивы частиц, коллоидные металлические частицы и кластеры [3].

Также известны такие методы как PARS (фотоакустическая стимулированная рамановская спектроскопия, Photoacoustic Stimulated Raman Spectroscopy) и волоконная или полостная (CERS – Cavity-Enhanced Raman Spectroscopy) рамановская спектроскопия, с практическим применением которой можно познакомиться, например, в работе [4].

Chorpening и сотр. [5] описан волноуправляемый метод рамановской спектроскопии, основанный на капиллярном управлении волной. Он имеет следующие характеристики: время отклика ~ 1 с, точность: доли процента для всех частиц с небольшой кросс-чувствительностью, простота/стабильность: анализ всех частиц одновременно без использования туннельных лазеров, без поршневого контроля мощности, усиление рамановского сигнала более чем в 1000 раз в сравнении с традиционными методиками.

Работа [6] – пример того, что спектроскопия КР является уникальным инструментом быстрого анализа мультикомпонентных газовых сред. В ней изучено применение метода КР для мониторинга состава сингаза.

В настоящее время Раман-спектроскопия является мощным инструментом при проведении неразрушающего анализа и контроля химического и фазового состояния различных объектов и их структуры в режиме реального времени, а также при исследовании систем с пониженной размерностью (0D, 1D, 2D) и нанообъектов.

Библиография

1. C. Mul Bsc. Raman spectroscopy for natural gas process applications. An instrumental and operational survey of theory and practice / Master thesis Chemistry track analytical sciences. – 2017. – Pp. 1-116.
2. БИОМОЛЕКУЛА – «Спектроскопия КР: новые возможности старого метода» (05.12.2015) [Электрон. ресурс]. URL: <https://biomolecula.ru/articles/spektroskopiiia-kr-novye-vozmozhnosti-starogo-metoda>
3. Тартаковский И.И. «Спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод для изучения материалов» [Электрон. ресурс]. URL: www.issp.ac.ru/sofc-school2017/dir/Tartakovskii.pdf
4. Hippler, M. Cavity-Enhanced Raman Spectroscopy of Natural Gas with Optical Feedback cw-Diode Lasers / Anal. Chem. / 2015. – Vol. 87. – Pp. 7803-7809. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b01462.
5. Chorpening, B.; Thapa, J.; Buric, M. Advanced sensors and controls FWP: Raman Gas Analyzer Testing. National Energy Technology Laboratory. 2019. <http://netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/20VPRSC-Chorpening.pdf>
6. Petrov, D.V.; Matrosov, I.I.; Zaripov, A.R.; Maznoy, A.S. Application of Raman Spectroscopy for Determination of Syngas Composition / Applied Spectroscopy / 2020. – Vol.74. – Is. 8. – Pp. 948-953. DOI: 10.1177/0003702820917222.

УДК 623.9

**СРЕДСТВА НОРМАЛИЗАЦИИ ГАЗОВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ОБЪЕКТОВ
ВОЕННО-МОРСКОГО ФЛОТА ПОСЛЕ ПОЖАРА И
ПОЖАРОТУШЕНИЯ СИСТЕМОЙ АЗОТНОГО ПОЖАРОТУШЕНИЯ**

Бударин С.Н., кандидат технических наук, начальник отдела, **Зайцева В.В.**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru, **Кича М.А.**, младший научный сотрудник, e-mail: rulmaks@bk.ru, **Маловик Д.С.**, младший научный сотрудник, e-mail: dimamalovik@gmail.com, **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, e-mail: vamih60@yandex.ru, **Храмов Б.Л.**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия»

Аннотация. Статья посвящена проблемам современных средств нормализации газовой среды после пожара и пожаротушения системой азотного пожаротушения и описанию перспективного устройства нормализации применительно к объектам ВМФ.

Ключевые слова: очистка воздуха, пожаротушение, нормализация, рециркуляция, снятие давления, пожарная безопасность.

**NORMALIZATION TOOLS OF THE GAS-AIR ENVIRONMENT NAVY'S OBJECTS
AFTER A FIRE AND FIRE EXTINGUISHING BY NITROGEN FIRE EXTINGUISHING
SYSTEM**

Budarin S.N., Zaitseva V.V., Kicha M.A., Malovik D.S., Mikhailenko V.S., Khramov B.L.

Annotation. The article is devoted to the problems of modern means normalization of gas-air environment after the fire and fire extinguishing by nitrogen fire extinguishing system and description of perspective normalization device in relation to the objects of the Navy.

Keywords: air purification, fire extinguishing, normalization, recirculation, depressurization, fire safety.

В интересах обеспечения живучести корабля, сохранения жизни и здоровья личного состава и обеспечения возможности дальнейшего выполнения поставленных задач необходима возможность нормализации газовой среды (ГВС) объектов Военно-Морского Флота (ВМФ) после пожара и пожаротушения системой азотного пожаротушения (САП) [1, 2].

Применение указанных средств нормализации ГВС является составной частью комплексной технологии повышения пожарной безопасности герметичных обитаемых отсеков [3].

Впервые решение данной проблемы частично осуществлено в ходе выполнения составной части опытно-конструкторской работы (СЧ ОКР) шифр «Узел-ПМ», в рамках которой в 2020 г. завершена разработка комплекса «УОВ», позволяющего производить снятие давления с аварийного помещения после пожара на начальных его стадиях и пожаротушения системой САП [4]. Очистка ГВС от продуктов горения при этом осуществляется только в части ГВС, поступающей в неаварийное помещение, в котором установлен комплекс «УОВ». Изделия в количестве 3-х комплектов установлены на заказе зав. № 664.

Применение данного комплекса имеет ряд существенных недостатков:

- невозможность очистки ГВС, находящейся в аварийном помещении, после снятия давления;
- низкая производительность по воздуху, при которой снятие давления с помещения объемом 1000 м³ может осуществляться до 14 ч (при снимаемом избыточном давлении 0,2 МПа);
- высокая температура очищаемой ГВС;
- высокая шумность при производительности свыше 100 м³/ч;
- высокая трудоемкость технического обслуживания.

Изделие создано в интересах Главного управления глубоководных исследований (ГУГИ), возможность применения на объектах ВМФ в настоящий момент не подтверждена.

В 2017 г. в рамках СЧ ОКР шифр «Паспортизация-ПМ» подтверждена принципиальная возможность использования штатных средств очистки воздуха (фильтров ФМШ с кассетами ФК-У2, фильтров ФМК с кассетами ФК-П и др.) для нормализации ГВС герметичных объектов после пожара и пожаротушения системой САП (по компонентам газового состава) [5]. При этом штатные фильтры должны быть модернизированы под аварийные условия эксплуатации по диапазону температур очищаемого воздуха, герметичности фильтров, составу шихты и качеству фильтровальной бумаги.

Существенным недостатком применения штатных средств очистки по типу ФМШ с кассетами ФК-У2 является низкая динамическая активность механической смеси ТУ 6-16-2128-86 (смесь купрамита ФП и катализатора К-4), используемой для производства кассет ФК-У2 и ФК-УФ. Так, для замены фильтра УОВ-ВХВ, необходимо использование 160 ед. кассет

ФК-У2 с объемом шихты порядка 1300 дм³, т. е. более чем в 30 раз превышающего объем шихты фильтра УОВ-ВХВ (40 дм³).

В 2017 г. в рамках СЧ ОКР шифр «Смерч-СМ» выполнен технический проект по созданию комплекса «РУОВ», позволяющего производить также рециркуляционную очистку ГВС аварийного помещения [6].

Применение данного комплекса имеет ряд существенных недостатков:

- управление работой комплекса осуществляется в ручном режиме на месте его эксплуатации;
- не предусмотрен контроль технического состояния изделия и входящих в него средств очистки воздуха;
- высокая температура очищаемой ГВС;
- высокая трудоемкость выполнения работ по применению изделия;
- высокая трудоемкость технического обслуживания;
- предположительно высокая шумность.

Отсутствие контроля технического состояния комплекса и входящих в него средств очистки воздуха не позволяет:

- полностью использовать ресурс комплекса в условиях неопределенности параметров ГВС аварийного помещения в конкретной аварийной ситуации;
- использовать комплекс при концентрациях оксида углерода выше 2000 мг/м³, что приемлемо только после тушения пожара на начальных его стадиях;
- при применении комплекса производить замену кассет, отработавших свой ресурс, определенный реальными, а не модельными условиями применения.

Изделие предполагалось к созданию в интересах ГУГИ. Дальнейшие работы по выполнению СЧ ОКР не ведутся, работы по существенной доработке технического проекта и корректировке технических требований к изделию не предполагаются. Предельная стоимость выполнения СЧ ОКР не позволяет осуществить доработку изделия до технических характеристик, полностью удовлетворяющих требованиям ВМФ.

В связи с вышеизложенным, необходимо создание системы нормализации ГВС объектов ВМФ после пожара и пожаротушения системой САП (далее по тексту – «Система»).

Предлагаемая система будет включать:

- агрегат газораспределительный – 1 шт.;
- модуль управления – 1 шт.;
- модуль монтажный – 1 комплект;
- модуль газораспределительный – 1 шт.
- электронагреватель воздушный канальный – 1 шт.
- комплект встраиваемых средств контроля – 1 комплект (включая средства газового контроля для контроля в воздушной среде концентрации оксида углерода, ароматических углеводородов (в пересчете на бензол) и углерода (сажи); контроля производительности по воздуху, температуры ГВС, входного давления и давления герметичности);
- комплект аварийных средств очистки воздуха – 1 комплект;
- комплект электромонтажный – 1 комплект;
- комплект программного обеспечения – 1 комплект;
- комплект эксплуатационной документации – 1 комплект;
- комплект ЗИП одиночный (возимый) – 1 комплект.

Структурная схема системы приведена на рисунке 1.

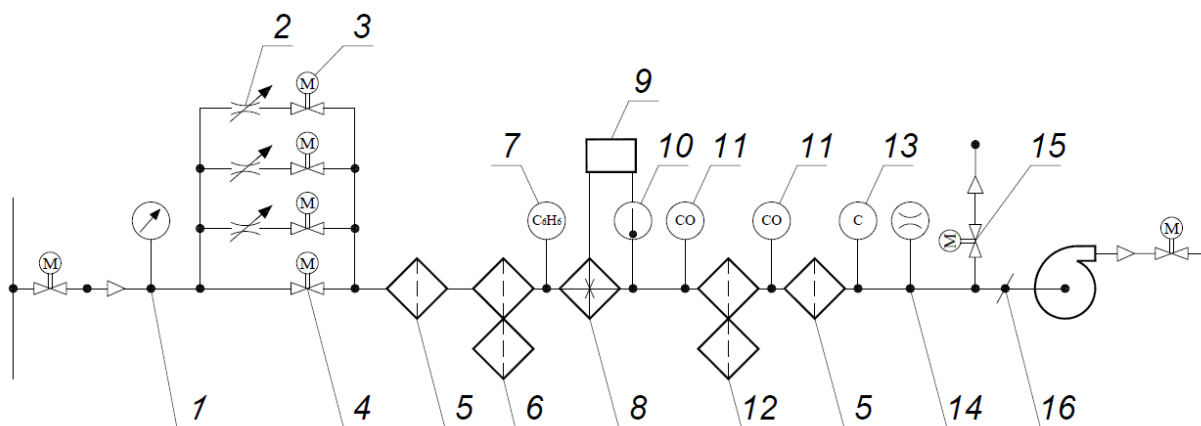


Рисунок 1. Структурная схема системы

1 – манометр избыточного давления; 2 – дроссель регулируемый; 3 – клапан DN25; 4 – клапан DN100; 5 – фильтр противоаэрозольный; 6 – фильтр шихтовой; 7 – датчик на ароматические углеводороды; 8 – электронагреватель; 9 – модуль ПИД-управления электронагревателя; 10 – датчик температуры; 11 – датчик на оксид углерода; 12 – фильтр каталитический; 13 – датчик на углерод (сажу); 14 – датчик расхода; 15 – клапан выпускной; 16 – заслонка регулируемая

Это позволит:

- производить управление работой системы как в ручном режиме на месте ее эксплуатации, так дистанционно от системы верхнего уровня по каналу RS-485.
- полностью использовать ресурс системы и аварийных средств очистки воздуха, работающих совместно с ней, в условиях неопределенности параметров ГВС аварийного помещения в конкретной аварийной ситуации;
- использовать систему при концентрациях оксида углерода до 15000 мг/м^3 ;
- при применении системы производить оперативную замену аварийных средств очистки воздуха, отработавших свой ресурс, определенный реальными, а не модельными условиями применения;
- обеспечить очистку ГВС при температуре, не превышающей 70°C ;
- обеспечить минимальную трудоемкость выполнения работ по применению системы, оперативно получать, в т. ч. дистанционно, информацию о параметрах очищаемой ГВС, прогнозируемой длительности снятия давления и нормализации;
- обеспечить минимальную трудоемкость технического обслуживания;
- обеспечить минимальную шумность;
- обеспечить высокий уровень унификации;
- обеспечить совместимость системы с перспективными многоцелевыми средствами очистки воздуха в количествах и комбинациях, определяемыми проектными документами объекта ВМФ.

Таким образом, будет обеспечена возможность нормализации ГВС объектов ВМФ без их всплывтия после тушении пожара на любых его стадиях.

Система предназначена для установки как на перспективных объектах ВМФ с двумя трубопроводами снятия давления, так и на действующих объектах ВМФ с одним

трубопроводом. Зарубежных аналогов не выявлено, сравнительные характеристики системы с аналогичными серийными и разрабатываемыми изделиями приведены в таблице.

Таблица – Сравнительные характеристики системы с аналогичными серийными и разрабатываемыми изделиями

Характеристика	Предлагаемая система	Комплекс «РУОВ»	Комплекс «УОВ»
1	2	3	4
Работа в режиме снятия давления	да	да	да
Работа в режиме рециркуляции	да	да	нет
Производительность по воздуху	от 400 до 800 м³/ч	от 600 до 1000 м³/ч	от 40 до 250 м³/ч
Средний ресурс до планового технического обслуживания	10 ч или 6000 м³	–	–
Назначенный ресурс до планового технического обслуживания	–	5000 м³	2000 м³
Автоматический контроль параметров ГВС аварийного помещения (давление, температура, производительность, концентрация ВХВ – оксид углерода, ароматические углеводороды, сажа)	да	только температура	только температура
Расчет прогнозируемой длительности снятия давления	автоматический	отсутствует	отсутствует
Расчет прогнозируемой длительности нормализации при работе совместно со средствами очистки воздуха	автоматический	отсутствует	отсутствует
Контроль технического состояния системы и средств очистки воздуха, работающих совместно с ней	автоматический	отсутствует	отсутствует
Управление	ручное / дистанционное	ручное	ручное
Потребляемая мощность	не более 25 кВт	не более 45 кВт	не более 11 кВт
Температура воздуха на выходе	(65 ± 5) °С	не более 120 °С	(130 ± 30) °С (при 200 м³/ч) (160 ± 60) °С (при 40 м³/ч)
Совместимость с перспективными многоцелевыми средствами очистки воздуха	да	нет	нет

Перспективные многоцелевые средства очистки воздуха, планируемые к разработке в рамках создания системы и необходимые для укомплектования аварийных средств очистки воздуха, могут также использоваться для очистки воздушной среды объектов ВМФ при штатной эксплуатации (совместно со штатными средствами или вместо них). Это позволит:

– увеличить ресурс кассет по типу ФК-П и ФК-У2 (ФК-УФ) минимум вдвое, что позволит снизить удельную стоимость кассет по типу ФК-П, а также исключить или существенно снизить количество запасных кассет по типу ФК-У2 и/или ФК-УФ, необходимых для обеспечения автономности объекта ВМФ;

– использовать в составе штатных средств очистки воздуха кассеты в маломощном исполнении (аналогичных по функциональному назначению кассетам типов ФКм-А, ФКм-У2, ФКм-П, ФК-УФ, ФКм-С, ФКм-И);

– исключить необходимость утилизации фильтр-кассет аварийных средств очистки воздуха с истекшим сроком годности, а также финансового обеспечения переснаряжения аварийных средств очистки воздуха фильтр-кассетами ФКм-АВ и ФКм-ПВ (фильтр-кассеты ФКм-АВ и ФКм-ПВ с приближающимся окончанием срока годности используются для снаряжения штатных средств очистки воздуха, а фильтр-кассеты других типов переснаряжаются на предприятии изготовителе);

– использовать при необходимости для переснаряжения аварийных средств очистки воздуха (при непосредственном их применении по назначению) штатные фильтр-кассеты, имеющиеся на объекте;

– снизить трудоемкость технического обслуживания штатных средств очистки воздуха (трудоемкость переснаряжения фильтров).

Библиография

1. Кича М.А., Михайленко В.С., Бударин С.Н., Михеев В.А., Пальков Р.В., Петров В.А., Фисай В.Г. Основные аспекты очистки газовой среды поставочных отсеков подводных лодок после применения системы азотного пожаротушения. – В сборнике трудов НИИ КиВ. «ВОКОР-2016». Вып. 14, том 1. – СПб.: НИИ КиВ ВМФ, 2016. С. 230–233.
2. Кича М.А., Власов Е.А., Михеев В.А., Петров В.А., Самонин В.В., Фисай В.Г. Основные технические решения и характеристики узла очистки ГВС после пожаротушения системой САП. – В сборнике трудов НИИ КиВ. «ВОКОР 2016». Вып. 14, том 1. – СПб.: НИИ КиВ ВМФ, 2016. С. 233–236.
3. Петров В.А., Иванов А.О. Комплексная технология повышения пожарной безопасности герметичных обитаемых объектов. – В сборнике трудов НИИ КиВ. «ВОКОР 2016». Вып. 14, том 1. – СПб.: НИИ КиВ ВМФ, 2016. С. 219–222.
4. Узел очистки воздуха герметичный АСДЕ.061438.001 ТУ: Технические условия. – СПб.: АО «АСМ», 2019.–67 с.
5. Проведение испытаний штатных средств очистки воздуха для проверки их динамической активности и эффективности: Отчет о составной части ОКР «Паспортизация ПМ» / Научн. рук. Листочкина Т.М. – Электросталь: АО «ЭНПО «Неорганика», 2018.–24 с.
6. Установка рециркуляционной очистки и нормализации газовой среды после пожара АСДЕ.061438.002 ПЗ: Пояснительная записка. – СПб.: АО «АСМ», 2017.–92 с.

УДК 543.27

ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ГАЗОВОГО КОНТРОЛЯ

Зайцева В.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru, **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, **Кича М.А.**, младший научный сотрудник – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия»

Аннотация. Статья посвящена истории появления и развития термокондуктометрии, как метода газового анализа. Рассмотрены основные вехи становления теории теплопроводности, создания первых газоанализаторов, основанных на измерении теплопроводности, а также области их применения.

Ключевые слова: газовый анализ, теплопроводность, мост Уитстоуна

THE HISTORY OF THE EMERGENCE AND FUTURE DEVELOPMENTS OF USING THE THERMOCONDUCTOMETRIC METHOD OF GAS CONTROL

Zaitseva V.V., Mikhailenko V.S., Kicha M.A.

Annotation. The article is devoted to the history of the uprise and development of thermoconductometry as a method of gas analysis. The key milestones of the formation of the theory of thermal conductivity, the creation of the first gas analyzer based on the measurement of thermal conductivity, as well as their scope are considered.

Keywords: gas analysis, thermal conductivity, Wheatstone bridge

Проведение газового анализа возможно как лабораторными методами, так и с помощью специальных приборов – газоанализаторов. По принципу, положенному в основу работы, газоанализаторы делятся на химические и физические. К химическим методам относятся методы, в основу которых положено измерение изменения физического свойства чувствительного материала при его химическом взаимодействии с определяемым газом. Недостатками химических сенсоров являются: сокращение срока эксплуатации прибора из-за загрязнения поверхности материала при химическом взаимодействии [1-4], зависимость скорости химической реакции от температуры окружающей среды, что оказывает влияние на продолжительность времени отклика [5-8].

К физическим методам относятся методы, основанные на измерении физических свойств определяемого газа. Газоанализаторы на основе физических методов обладают большей стабильностью и меньшим временем отклика. Примером служат сенсоры, в основу работы которых положено измерение теплопроводности. Они обладают меньшей селективностью и чувствительностью, чем химические сенсоры [2], и отличаются меньшим временем отклика и большей надежностью. Такие приборы особенно удобны при определении водорода. Это связано с тем, что коэффициент теплопроводности водорода ($0,1805 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ [9]) примерно в 7,5 раз больше, чем коэффициент теплопроводности воздуха ($0,02394 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ [10]), что позволяет фиксировать даже малые изменения концентрации водорода.

Детекторы по теплопроводности – неdestructивные, в отличие от ионизационных детекторов, чувствительных к изменению массы, фиксируют изменение концентрации, что позволяет использовать их в микроанализах. Такие детекторы внедряют газохроматографические системы [5, 11]. Информацию о производстве детекторов по теплопроводности, оптимизации их конструкции и характеристик можно найти в работах [2, 5], о моделировании и методике проведения измерений в работах [3, 4, 12], об описании электронных считывающих устройств и контроле при длительном использовании в статьях [2, 6, 13-15].

История формирования концепции теплопроводности насчитывает более чем 300-летнюю историю и связана с именами таких известных ученых, как Галилей, Гук, Ньютон, Бургаве, Франклин, Блэк, Румфорд, Фурье.

Для развития идей, касающихся переноса тепла, необходимо было изобрести термометр и калориметр, усовершенствовать методики их использования, должны были появиться и развиваться предшествовавшие концепции знаний о тепле и тепловом потоке, о температуре как понятии, отдельном от понятия тепла, о латентном (скрытом) и специфическом тепле. Проводимость как способ передачи тепла требовалось отделить от понятий излучения и конвекции.

До изобретения термометра, несмотря на знание о существовании теплового потока, попыток изучить процесс с количественной точки зрения не производилось.

Первый примитивный термометр был изобретен Галилеем в 1597 г., но, несмотря на это, еще в течение 175 лет понятия тепла и температуры не были разделены, и не предпринималось попыток измерить эти величины. Следующее значимое событие - установление Гуком в 1664 г. постоянства точки замерзания, а в 1684 г. постоянства точки кипения воды. В 1682 г. Мариотт впервые описывает явление теплового излучения на экспериментальном уровне. В 1701 г. Ньютон публикует работу по усовершенствованию температурной шкалы «*Scala grandium caloris et frigoris*» в *Philosophical Transactions*, а в 1706 г. Фаренгейт предлагает температурную шкалу, которая в 1724 г. получила его имя. Вскоре после этого Гильом Амонтон, основываясь на работах Ньютона, выдвигает гипотезу, что температура металлического стержня, нагретого с одного конца, линейно меняется по всей длине [16].

В 1729 г. Стивеном Греем была проведена аналогия между теплом и электричеством, в результате чего им было открыто явление электрической проводимости и введены термины «*electrics per se*» («электрический сам по себе») и «*non-electrics*» («неэлектрики»). В 1737-1740 гг. Деагулье ввел термины «проводник» и «непроводник», которые вскоре были распространены на тепловые явления [16].

Уже к 1745 г. Гралатом и Рихманом независимо были разработаны приборы для оценки теплового потока, а в 1770 г. Хэнли предложил первое средство измерения в области электричества, которое было описано Пристли в письме к Франклину [16].

Именно Франклину принадлежит идея проведения аналогии между тепловой и электрической проводимостью. На основании экспериментальных данных ему удалось достаточно полно описать явление электрической проводимости. В 1757 г. письме к Джону Лайнингу он пишет [16]: «Представляя огонь, также как и электричество, жидкостью, способной проникать в другие тела в стремлении достичь равновесия, я полагаю, что некоторые тела лучше приспособлены природой, чтобы быть проводниками этой жидкости,

чем другие, и что обычно те, которые являются лучшими проводниками электрической жидкости, также лучше остальных проводят тепло, и наоборот».

Он также является автором метода оценки относительной теплопроводности различных металлов. В 1780 г. во время визита во Францию он поделился своими идеями с датским биологом и химиком Йоханнесом Ингенхаузом (1730-1799 гг.), что положило начало проведения экспериментов в данной области.

Суть одного из экспериментов заключалась в том, что было взято несколько проволок из различных материалов одной длины и диаметра, покрытых воском. Одним из концов проволоки одновременно погружались в горячее масло на одинаковую глубину. Скорость плавления воска напрямую определялась скоростью, с которой тепло может распространяться по металлу. На основании экспериментальных данных металлы были расположены в ряд по уменьшению проводимости: серебро, медь, золото, олово, железо, сталь и свинец [17].

Этот эксперимент был схож с опытом, проведенным Пристли в области электричества [16].

На тот момент не было четкого определения понятий температуры и тепла, не была сформулирована концепция теплоемкости, а также отсутствовал точный метод измерения количества тепла. Поэтому эксперименты Франклина не получили должной оценки.

Разграничение понятий температуры и тепла было проведено Блэком около 1760 г. Несмотря на то, что Франклин и Блэк были современниками, Франклин не был знаком со взглядами Блэка.

В ходе проведенных экспериментов Блэком были показаны различия между теплом и температурой, дано описание теплового равновесия, расширены знания в области специфического и скрытого тепла. В комментариях к «распространению тепла» Блэк говорит [16]: «...это то, что называли равным теплом или равномерным распределением тепла между различными телами; я называю это тепловым равновесием. Природу этого равновесия не понимали со всей ясностью до того, как я предложил метод его исследования. Доктор Бургава представлял, что при достижении равновесия количество тепла в каждой области пространства равно, хотя и находится в различных телах...но это только поверхностный взгляд на предмет. В нем смешивается количество тепла в разных телах и его общая сила или интенсивность, хотя явно, что это разные вещи, которые всегда надо различать, когда мы говорим о распределении тепла».

Учитывая тот факт, что все тела обладают теплоемкостью, он говорит [16]: «Ранее было общепринято, что количества тепла, требуемые для нагревания разных тел до одной и той же температуры, прямо пропорциональны количествам материи в них; и, следовательно, когда тела имеют равный размер, количества тепла пропорциональны их плотностям. Но вскоре после того, как я начал задумываться над этим вопросом (1760 г.), я пришел к выводу об ошибочности такого мнения...».

Он сделал вывод, что все вещества «передают» тепло с разной «скоростью»: «...жидкости обычно получают тепло и переносят его через себя быстрее, чем большее число металлов» [16]. Это свидетельствует о путанице, существовавшей между понятиями проводимости и конвекции.

Прорыв в области измерения теплопроводности тел был совершен с изобретением Блэком в 1760 г. калориметра.

Исследования проводимости тепла твердыми телами Иоганом Генрихом Ламбертом (1728-1777 гг.) продолжили эксперименты Амонтонна и опровергли представления о линейности температурного профиля. Амонтон показал, что температура вдоль стержня убывает по логарифмическому закону, а также указал на влияние геометрии стержня на температурный профиль [17].

Несмотря на то, что излучение давно было выделено как независимый способ переноса тепла, разделение понятий проводимости и конвекции потребовало гораздо больше времени.

Следующим этапом было проведение сравнения проводящей способности различных материалов: металлов и твердых неметаллов, жидкостей и газов (торричеллиевой пустоты, воздуха различной влажности), одежды (для определения ее изолирующих свойств), тушеного мяса, каш и яблочного соуса, последнего в различных «концентрациях», сделанного Румфордом (1753-1814 гг.). Его интерес возник на основании личного опыта [16]: «Во время обеда я часто наблюдал, что определенные блюда сохраняли тепло дольше остальных...», например, «яблочные пироги и яблоки с миндалем оставались горячими в течение продолжительного времени...но я никогда не обжигал ими рот и не видел людей, которых постигла эта неприятность».

Ингенхауз и Румфорд пока еще не осознавали, что скорость изменения температуры во времени зависит от теплопроводности и специфического тепла. Основываясь на экспериментальных данных, Румфорд пришел к выводу, что жидкости и газы не проводят тепло: «Хотя частицы любой жидкости могут получать тепло от других тел индивидуально или сообщать его другим, взаимообмен теплом между ними абсолютно невозможен». Также «...когда тепло распространяется в твердых телах, оно распространяется от частицы к частице, шаг за шагом, и, очевидно с одинаковой скоростью в каждом направлении»; «...при распространении тепла внутри твердых тел, от частицы к частице, происходящему по определенным законам, жидкости нагреваются в отдаленных участках только фактическим переносом частицы, которая получила тепло при непосредственном контакте с горячим телом...». Это заключение было основано на лучших из доступных тогда экспериментов и частично имело силу до 1880 г. Открытие проводящей способности жидкостей и газов принадлежит Эндрюсу, Грове и Магнусу [16].

При планировании экспериментов Румфорд использовал аналогию между электричеством и теплом, тесно сотрудничал с Пикте, впервые доказавшем, что проводящая сила тела является свойством, которое не зависит от физического положения [16]. Благодаря работам Румфорда и Пикте к 1810 г. концепция теплопроводности сложилась в досточно полной мере. Оставался последний шаг к пониманию специфичности свойства и формулировке теории проводимости.

В начале XIX в. Жаном Батистом Фурье (1768-1830 гг.) была сформулирована теория теплопроводности. Результатом его исследований явилась монография «Аналитическая теория теплоты» (1822 г.).

В основу теоретического анализа явлений теплопроводности был положен интегральный закон охлаждения Ньютона. Однако для описания явления теплопроводности необходимо было установить дифференциальное соотношение. Для того, чтобы составить дифференциальное уравнение, описывающее поток тепла, распространяющегося вдоль стержня, необходимо рассматривать бесконечно близкие слои в этом стержне. Разность температур между такими слоями также бесконечно мала и непосредственное применение

закона охлаждения Ньютона приводит к тому, что и поток теплоты от слоя к слою также должен быть бесконечно малой величиной. Таким образом, приходим к противоречивому результату – тело не может ни нагреваться, ни охлаждаться за конечный промежуток времени. Данная проблема была разрешена Фурье, который установил, что поток тепла пропорционален не просто разности температур, а разности, отнесенной к единице длины – градиенту температуры. По Фурье, количество теплоты Q , проходящей через площадку S за время t вдоль направления x , таково:

$$\frac{dQ}{dt} = -kS \frac{dT}{dx}$$

где dT/dx – изменение температуры на единицу длины (градиент температуры); k – коэффициент теплопроводности, зависящий от свойств теплопередающей среды.

Этот коэффициент Фурье определяет как «количество теплоты, которое протекает в однородном твердом теле, ограниченном двумя бесконечными параллельными плоскостями, в течение одной минуты через площадку в один квадратный метр, параллельную пограничным плоскостям (находящимся на расстоянии, равном единице), когда эти плоскости поддерживаются при температурах: одна при температуре кипения воды, другая – тающего льда». Для получения общего уравнения теплопроводности, Фурье применяет найденный закон к бесконечно малым элементам в теплопроводящей среде, установив при этом связь между изменением содержания теплоты в ней и изменением температуры. Он полагал, что довел теорию теплоты до такого состояния, до которого развил механику Лагранж, поэтому по аналогии с «Аналитической механикой» Лагранжа Фурье назвал свою книгу «Аналитической теорией теплоты».

Знак минус в уравнении теплопроводности Фурье является показателем того, что теплота передается в направлении уменьшения температуры. В численном выражении коэффициент теплопроводности равен количеству теплоты, которое проходит в единицу времени через единицу изотермической поверхности при условии $dT/dx = 1$. Для большинства материалов зависимость коэффициента теплопроводности от температуры линейна. Коэффициент теплопроводности зависит от большого числа факторов (химического состава, структуры, пористости и т.п.).

Теория Фурье положила начало исследований в области электрического сопротивления, введения понятия молекулярной диффузии, описания потока жидкости.

В 1828 г. Омом была опубликована статья, касавшаяся электрической проводимости. Первым, кто показал зависимость теплопроводности от температуры, был Форбз, проведя аналогию между теплом и электричеством при установлении соотношения между тепловой и электрической проводимостью для твердых тел [16].

Важный вклад в физику 19 века был сделан Джеймсом Прескоттом Джоулем (1818–1889), экспериментально обнаружившим закон, говорящий о том, что количество тепла, выделенного в единицу времени при распространении электричества в проводнике пропорционально произведению сопротивления проводника и квадрату силы тока. С помощью этого закона впервые была проведена оценка теплового потока, генерированного электрическим током. Однако, несмотря на это, до конца 19-го века точное измерение

теплопроводности было все еще затруднено из-за необходимости не прямой оценки теплового потока. Среди первых, кто использовал электрические нагреватели в качестве контролируемых источников тепла при измерении теплопроводности, был Чарльз Лис [17].

Разные газы в разной степени обладают свойством проводить тепло. Самой высокой теплопроводностью обладают водород и гелий, которая, тем не менее, примерно в 1000 раз меньше, чем металлов. Поскольку для газов величины теплопроводности колеблются в значительной степени, измерение последней является удобным методом оценки состава газовой смеси путем сопоставления теплопроводности смеси и газа сравнения. Дополнительно требуется, чтобы теплопроводность смеси менялась более или менее линейно при варьировании состава в исследуемом интервале концентраций.

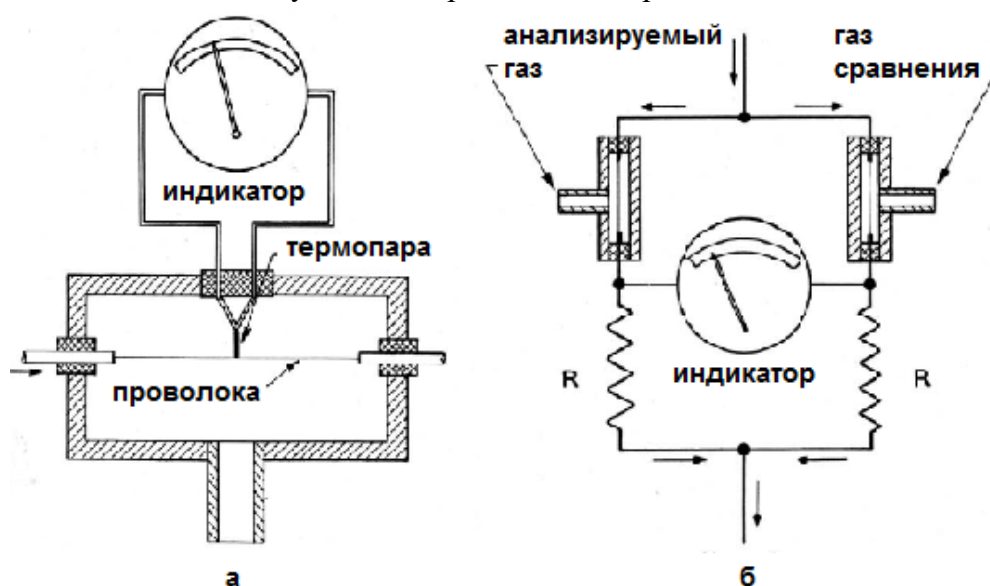


Рисунок 1.

- а) общий принцип действия приборов для измерения теплопроводности;
б) схематическое изображение моста Уитстоуна [18]

Вместо измерения абсолютной теплопроводности газа проще оценивать теплопроводность неизвестного газа и газа сравнения, которым может выступать воздух, водород или любой другой газ подходящего стандарта. Поскольку абсолютные теплопроводности газов сравнения (стандартов) известны, то можно рассчитать абсолютную проводимость неизвестного газа из относительной проводимости.

На рисунке 1а схематически показан общий принцип действия приборов для измерения теплопроводности.

Тонкая проволока, окруженная газом, проводящим тепло от проволоки к стенкам камеры, нагревается под действием электрического тока. Термопара, находящаяся в контакте с горячей проволокой, измеряет превышение температуры проволоки относительно стенок камеры – величину, обратно пропорциональную теплопроводности газа для данного напряжения, подаваемого на проволоку.

Для сравнения теплопроводности исследуемой смеси с теплопроводностью газа сравнения используют мост Уитстоуна (рисунок 1б).

В этом случае температура проволок будет различной, а мост будет выведен из состояния равновесия в той степени, в какой проводимость газа относится к проводимости

газа сравнения или, в случае варьируемой по составу смеси, будет зависеть от процентного состава смеси. В последнем случае шкала индикатора калибруется в соответствии с процентным составом. Непосредственно в приборах используют 4 нити накала, что удваивает чувствительность.

Количество тепла, проведенного через газ, зависит от природы газа, начиная от плохо проводящих паров, чья проводимость составляет только 1/5 от проводимости воздуха (газа сравнения), до водорода, с проводимостью в 7 раз большей, чем у воздуха. Газы и пары, чья проводимость находится в этом интервале, можно точно анализировать путем правильного выбора газа сравнения.

Большинство примеров применений метода измерения теплопроводности касались двухкомпонентных смесей – CO_2 в воздухе, H_2 в электролитическом O_2 или O_2 в электролитическом H_2 , паров ацетона в воздухе, воздуха в He , H_2 в воздушных шарах и дирижаблях, H_2 в атмосфере подводных лодок и т.д. Метод использовался для анализа мультикомпонентных смесей, полученных при сгорании углерода и водорода в двигателях внутреннего сгорания, для определения H_2 в сложных смесях и других смесей, для которых не требуется знание количественного соотношения компонентов.

При необходимости знания точного состава смеси использовался дифференциальный метод, заключавшийся в постоянном мониторинге концентрации для каждого из компонентов при помощи нескольких детекторов (по количеству компонентов). В его основу положено сравнение теплопроводности смеси с теплопроводностью той же смеси после абсорбции определяемого компонента подходящим абсорбентом. Повторение процедуры для каждого из компонентов с различными абсорбентами позволяло полностью проанализировать смесь.

Schleiermacher предложил использовать платиновую или никелевую проволоку, Goldschmidt усовершенствовал этот метод, а Eucken применил на практике [19].

Leon Somzee предложил использовать теплопроводность в газовом анализе примерно в 1880 г. К сожалению, описание его метода недоступно, поскольку в отчете Prussian Fire Damp Commission не содержатся детали эксперимента. Vereinigte Maschinenfabrik, Аугсбург, запатентованный в Германии и в Англии метод, в основе которого лежит измерение теплопроводности газа, содержащего водород, для определения состава газовой смеси или его изменения. Koersel разработал прибор, позволяющий определить и проводить постоянный мониторинг содержания водорода в генераторном газе; автора метода утверждает, что прибор способен был детектировать присутствие 0.001 % H_2 , определять CO_2 в дымовых газах и метан в газах в шахтах, однако это не было продемонстрировано на практике. В усовершенствованной форме данный прибор состоял из 4 проволок, нагреваемых за счет электрического тока, попарно подвергавшихся воздействию двух газов для сравнения; две проволоки каждой пары соединены, формируя противоположные «руки» моста Уитстоуна. Для защиты от конвекции в нем предусматривался кожух для проволок [19].

Siemens & Halske Co. осуществили подвод газов с обеих сторон моста, а также удалили из конструкции кожух, тем самым усовершенствовав прибор Koersel. Применение прибора описано для детектирования и определения процентного состава CO_2 в бойлерных дымовых газах [19].

На факультете физики Бирмингемского университета G.A. Shakespear был разработан прибор, который называли катарометром. В январе 1916 г. в Великобритании на него был выдан патент. Он состоял из двух тонких платиновых спиралей, каждая из которых находилась в

одной из двух ячеек, заключенных в медную форму, являющихся двумя «руками» моста Уитстоуна. Две другие «руки» моста – марганцевые проволоки. Этот прибор успешно применялся для измерения количества воздуха в газе воздушных шаров, для тестирования проницаемости ткани воздушных шаров и для качественного и количественного определения содержания CO_2 в дымовых газах [19].

В Америке в 1915-1916 гг. компанией Sperry Gyroscope Co. был разработан похожий прибор для детектирования водорода в воздухе. Примерно в это же время (до ознакомления с результатами работы этой компании) похожие исследования были начаты Bureau of Standards, но их пришлось приостановить из-за несоответствия чувствительности прибора для решения предполагаемой цели. В начале 1917 г. группой Калифорнийского университета был разработан газоанализатор, основанный на измерении теплопроводности, представленный и протестированный Navy Department.

С 1918 г. Bureau of Standards начал проводить эксперименты, целью которых было выяснение применимости метода к различным промышленным процессам. Несмотря на точность и возможность приложения в различных областях, метод не получил активного применения по крайней мере еще в течение 10 лет [19].

В самых разных отраслях промышленности для контроля водорода, гелия и аргона и еще ряда газов начиная с середины 20-го века используются термокондуктометрические газоанализаторы.

Они серийно выпускались предприятиями СССР, такими как Киевский завод газоанализаторов (КЗАП), СКБ Аналитического приборостроения АН СССР, Выруским заводом газоанализаторов и т. д.

На сегодняшний день термокондуктометрические газоанализаторы серийно выпускают ЗАО «Фирма «Анагаз», АО «НПО «Прибор», ФГУП «СПО «Аналитприбор» и многие другие.

Приборы, основанные на термокондуктометрическом методе измерения, зарекомендовали себя, как крайне надежные, простые в эксплуатации и обслуживании. Также они обладают небольшой погрешностью измерения, высокой живучестью и хорошим быстродействием.

Библиография

1. Chen, Sh. Surface-micromachined thermal conductivity gas sensors for hydrogen detection // Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Electrical Engineering, in the Department of Microelectronics, EEMCS. Electronic Instrumentation Laboratory Group Faculty of Electrical Engineering, Mathematics and Computer Science, Delft University of Technology / 2010. – P. 1–120.
2. Simon, I. Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications // Sensors and Actuators A: Physical / Simon et al. – 2002. – V. 97-98. – P. 104–108.
3. Tardy, P. Dynamic thermal conductivity sensor for gas detection // Sensors and Actuators B: Chemical / Tardy et al. – 2004. – V. 98. – P. 63–68.
4. Baraton, M. Optimizing chemical gas sensors using IR spectroscopy / SPIE Newsroom – 2009. <http://spie.org/news/1728-optimizing-chemical-gas-sensors-using-ir-spectroscopy?SSO=1>

5. Zalvieda, D. Hydrogen sensor based on a palladium-coated fibre-taper with improved time-response // *Sensors and Actuators* / Zalvieda et al. – 2006. – V. 114. – P. 268–274.
6. Chen, Z.H. Applications of silicon nanowires functionalized with palladium nanoparticles in hydrogen sensors // *Nanotechnology* / Chen et al. – 2007. – V. 18 – No. 34.
7. Zhao, Z. All-optical hydrogen sensor based on a high alloy content palladium thin film // *Sensors and Actuators B: Chemical* / Zhao et al. – 2006. – V. 113 – Is. 1 – P. 532–538.
8. Huang, F.-Ch. A room temperature surface acoustic wave hydrogen sensor with Pt coated Zn-o nanorods // *Nanotechnology* / Huang et al. – 2009. – V. 20 – No. 6.
9. Inc. Wolfram Research. <http://www.periodictable.com/>.
10. Air Liquide. <http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp>.
11. Brett, L. Hydrogen safety sensors and their applications in hydrogen storage, distribution and use // Technical report. European Commission's Joint Research Center. 2003.
12. Wolfbeis, O.S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors // *Analytical Chemistry* / 2008. – V. 80. – P. 4269–4283.
13. Dasari, R. Hydrogen switches and sensors fabricated by combining electropolymerization and Pd electrodeposition at microgap electrodes // *Journal of the American Chemical Society* / Dasari et al. – 2008. – V. 130 – No. 48 – P. 16138–16139.
14. Xu, T. Self-assembled monolayer-enhanced hydrogen sensing with ultrathin palladium films // *Applied Physics Letters* / Xu et al. – 2005. – V. 86 – No. 20 – P. 203104.
15. Im, Y. Investigation of a single Pd nanowire for use as a hydrogen sensor // *Small* / Im et al. – 2006. – V. 2 – No. 3 – P. 356–358.
16. Burr, A.C. Notes on the History of the Concept of Thermal Conductivity // *Isis* / 1933. – V. 20. – No. 1. – P. 246–259.
17. Narasimhan, T.N. Thermal conductivity through the nineteenth century // Department of Materials Science and Engineering, Department of Environmental Science Policy and Management, University of California, Berkeley, Ca 94720-1760 / 2010. – P. 1–17.
18. Minter, C.C. The Thermal Conductivity Method of Gas Analysis // *J Chem Educ* / 1946. – V. 23 – No. 5 – P. 237–239.
19. Palmer, P.E. Thermal-conductivity method for the analysis of gases // Department of Commerce Bureau of Standards. Technologic Papers of the Bureau of Standards / Palmer et al. – 1924. – No. 249. – Part of V. 18. – P. 1–100.

УДК 519.254

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛА СЛУЧАЙНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ИЛИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ВЕЛИЧИНЫ ТЕХНИЧЕСКИМ СРЕДСТВОМ ОТ КОЛИЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Зайцева В.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru, **Кича М.А.**, младший научный сотрудник, e-mail: rulmaks@bk.ru, **Маловик Д.С.**, младший научный сотрудник, e-mail: dimamalovik@gmail.com, **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, e-mail: vamih60@yandex.ru – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия», **Кича Д.А.**, начальник испытательной лаборатории, e-mail: dimkicha@gmail.com – ООО «Промтехнология», **Кича Е.И.**, специалист, e-mail: vereshaginakate@gmail.com – ООО НПО «Гидротехпроект»

Аннотация. Цель данной работы – дать оценку зависимости точности (относительной погрешности) определения предела случайной погрешности от количества измерений и принятого уровня доверительной вероятности при допущении, что случайная погрешность имеет нормальное распределение.

Ключевые слова: случайная погрешность, многократные измерения, стрелковое оружие, угол рассеивания.

THE ACCURACY DEPENDENCE OF DETERMINING THE LIMIT OF THE RANDOM ERROR OF REPRODUCTION OR THE DETERMINATION OF A PHYSICAL VALUE BY TECHNICAL MEANS ON THE NUMBER OF MEASUREMENTS

Zaitseva V.V., Kicha M.A., Malovik D.S., Mikhailenko V.S., Kicha D.A., Kicha E.I.

Annotation. The purpose of this work is to assess the dependence of the accuracy (relative error) of determining the limit of the random error on the number of measurements and the accepted level of confidence probability, assuming that the random error has a normal distribution.

Keywords: random error, multiple measurements, small arms, scattering angle

Одной из основных технических характеристик средства измерения или другого технического средства может являться предел случайной погрешности воспроизведения или определения физической величины техническим средством (далее по тексту – «предел случайной погрешности»).

Данная техническая характеристика в заданных условиях эксплуатации определяется исключительно конструкцией технического средства и не зависит от метода ее определения.

Для большинства технических средств предел случайной погрешности не имеет существенного значения, т. к. случайная погрешность измерения может быть сведена к необходимому минимуму обработкой результатов многократных измерений. Однако для технических средств, которые в условиях эксплуатации предполагают однократное измерение, данная техническая характеристика является основополагающей, например,

предельный угол рассеивания стрелкового оружия (однократным измерением в данном примере является фактическое отклонение попадания пули в мишень от центра мишени при однократном выстреле).

При нормировании предела случайной погрешности для типа технического средства необходимость определения его фактического значения при оценке качества продукции очевидна.

Определение точного значения предела случайной погрешности может быть произведено определением стандартного отклонения σ при обработке бесконечно большого количества многократных измерений.

Однако в реальных условиях испытаний количество измерений должно быть ограничено с учетом технико-экономической целесообразности и ограниченности ресурса проверяемого технического средства (снижение затрат на испытания, минимизация отработки ресурса технических средств при проведении их испытаний).

Соответственно определение предела случайной погрешности, как и определение любой другой технической характеристики, будет иметь свою погрешность, зависящую от методики определения.

Известны общепринятые и стандартизованные методы оценки случайной погрешности при проведении многократных измерений [1-4]. Однако они не содержат в явном виде необходимых сведений либо методик их получения.

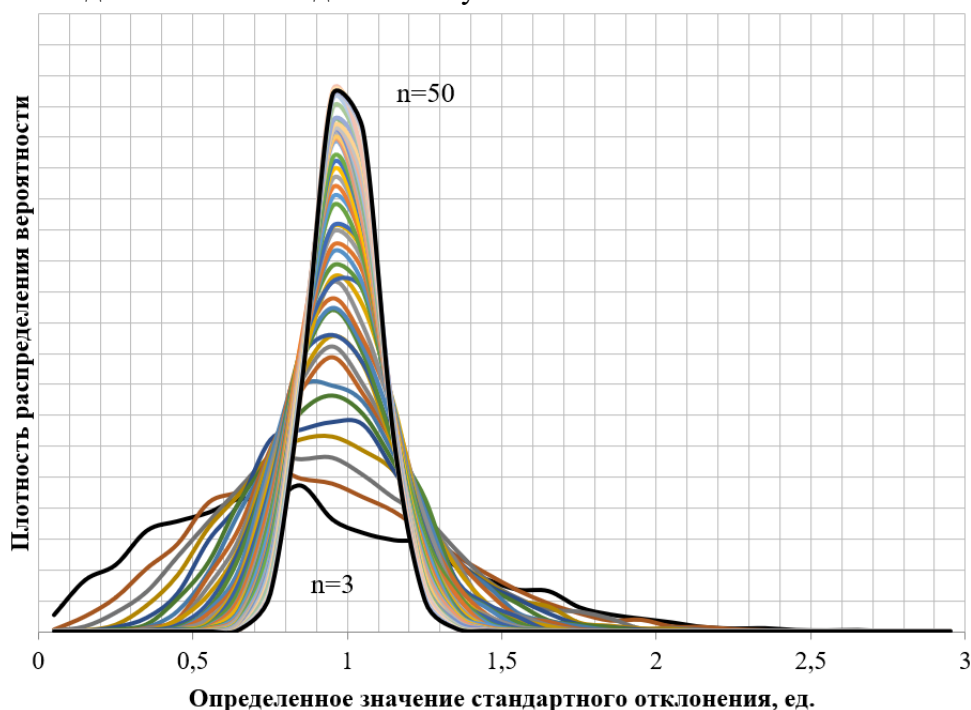


Рисунок 1. Полученное при моделировании распределение определенного значения стандартного отклонения в зависимости от количества измерений

Для решения данной проблемы в Excel было выполнено моделирование 4082 экспериментов (многократных измерений), в каждом из которых смоделировано проведение 50 однократных измерений случайной погрешности (воспроизведений случайной величины нормального распределения) с заданным стандартным отклонением σ , равным 1 ед., относительно заданного значения, принимаемого равным 0. В каждой серии определены

стандартные отклонения σ_0 для выборки n по 3, 4, ..., 50 измерений. В зависимости от количества измерений определенное значение стандартного отклонения σ_0 находится в диапазоне от 0 до 3 ед. (относительная погрешность для серии из 3-х измерений в первом приближении составила от минус 100 % до плюс 200 %). Полученное при моделировании распределение σ_0 отличается от нормального и приведено на рисунке. 1.

Далее (для каждого значения n) были исключены максимальные σ_0 , вероятность которых (доля экспериментов) составила менее 0,005, 0,025 и 0,05 ед., и аналогично минимальные σ_0 , таким образом, были получены определенные значения предела случайной погрешности при заданном количестве измерений и принятого уровня доверительной вероятности (0,99, 0,95 и 0,9 соответственно). Также для σ_0 было определено его математическое ожидание, которое в данном случае не является средним арифметическим.

Результаты моделирования с учетом их аппроксимации в степенные ряды приведены в таблице и на рисунке 2 за исключением данных для серии из 3-х и 4-х измерений, т. к. количество смоделированных экспериментов не позволило достоверно обработать их результаты. При этом точность определения предела относительной случайной погрешности определялась по формуле

$$\delta\sigma(n, P) = \frac{\sigma_{ol}(n, P) - \sigma}{\sigma} \cdot 100 \%,$$

где $\delta\sigma(n, P)$ – точность определения предела случайной погрешности при заданном количестве измерений и принятого уровня доверительной вероятности, %;
 $\sigma_{ol}(n, P)$ – определенное значение предела случайной погрешности при заданном количестве измерений и принятого уровня доверительной вероятности, ед;
 σ – истинное значение предела случайной погрешности, 1,0 ед;

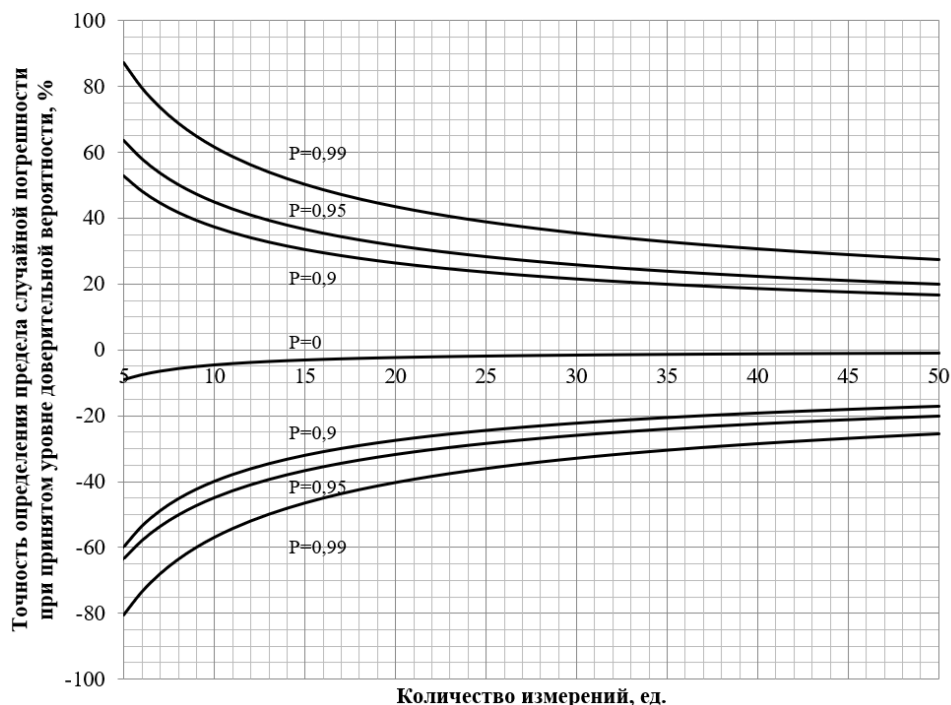


Рисунок 2. Зависимость точности определения предела случайной погрешности от количества измерений и принятого уровня доверительной вероятности

Таблица – Зависимость точности определения предела случайной погрешности от количества измерений и принятого уровня доверительной вероятности

Количество измерений	Точность определения предела случайной погрешности при принятом уровне доверительной вероятности P , %						
	0,99 нижний предел	0,95 нижний предел	0,9 нижний предел	Матема- тическое ожидание	0,9 верхний предел	0,95 верхний предел	0,99 верхний предел
1	2	3	4	5	6	7	8
5	-80	-64	-60	-9,0	53	64	87
6	-73	-58	-54	-7,5	48	58	80
7	-68	-54	-49	-6,4	45	54	74
8	-64	-50	-45	-5,6	42	50	69
9	-60	-47	-42	-5,0	39	47	65
10	-57	-45	-40	-4,5	37	45	62
15	-46	-37	-32	-3,0	30	37	50
20	-40	-32	-28	-2,3	26	32	44
30	-33	-26	-22	-1,5	22	26	36
40	-28	-22	-19	-1,1	19	22	31
50	-25	-20	-17	-0,9	17	20	28
от 5 до 50	$\frac{-1,8 \cdot 100 \%}{\sqrt{n}}$	$\frac{-1,42 \cdot 100 \%}{\sqrt{n}}$	$\frac{-1,2 \cdot 100 \%}{\sqrt{n} - 1}$	$\frac{-0,45 \cdot 100 \%}{n}$	$\frac{1,18 \cdot 100 \%}{\sqrt{n}}$	$\frac{1,42 \cdot 100 \%}{\sqrt{n}}$	$\frac{1,95 \cdot 100 \%}{\sqrt{n}}$

Библиография

1. ГОСТ Р 8.736-2011: Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2013.–24 с.
2. ISO 5725: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1-6.
3. Грановский В.А., Сирая Т.Н. Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отделение, 1990.–288 с.
4. Новицкий П.В., Зограф Н.А. Оценка погрешностей результатов измерений. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отделение, 1991.–304 с.

УДК 62-559

СРЕДСТВА РЕГУЛИРУЕМОГО СНЯТИЯ ДАВЛЕНИЯ, В ТОМ ЧИСЛЕ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАБОТЫ ЛОКАЛЬНЫХ СРЕДСТВ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОБЪЕКТОВ, В КОТОРЫХ ОЧИЩАЕМАЯ ВОЗДУШНАЯ СРЕДА НАХОДИТСЯ ПОД ИЗБЫТОЧНЫМ ДАВЛЕНИЕМ

Бударин С.Н., кандидат технических наук, начальник отдела, **Зайцева В.В.**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru, **Кича М.А.**, младший научный сотрудник, e-mail: rulmaks@bk.ru, **Маловик Д.С.**, младший научный сотрудник, e-mail: dimamalovik@gmail.com, **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, e-mail: vamih60@yandex.ru – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия», **Кича Е.И.**, специалист, e-mail: vereshaginakate@gmail.com – ООО НПО «Гидротехпроект»

Аннотация. Статья посвящена описанию высокопроизводительного способа редуцирования воздушной среды и устройства для его реализации.

Ключевые слова: снятие давления, редуцирование, редуктор, дроссель, аэродинамическая характеристика, локальная очистка.

CONTROLLED PRESSURE RELIEF MEANS, INCLUDING THAT FOR OPERATION OF LOCAL AIR PURIFICATION MEANS OF OBJECTS IN WHICH THE CLEANED AIR MEDIUM IS UNDER EXCESSIVE PRESSURE

Budarin S.N., Zaitseva V.V., Kicha M.A., Malovik D.S., Mikhailenko V.S., Kicha E.I.

Annotation. The article is devoted to the description of the method of reduction of air medium with high capacity and one of the devices for its provision.

Keywords: pressure relief, reduction, reducer, throttle, aerodynamic characteristic, local cleaning.

Средства регулируемого снятия давления предназначены для снижения давления воздушной среды до требуемого уровня и обеспечения заданной производительности по воздуху при снятии давления.

Указанные средства могут применяться для обеспечения работы локальных средств очистки воздуха (СОВ) объектов, в которых очищаемая воздушная среда находится под избыточным давлением, а ее переток осуществляется за счет перепада давления между объектом защиты и помещением, в котором установлены СОВ (рисунок 1).

Это обусловлено тем, что аэродинамическое сопротивление фильтров очистки воздуха невелико и, как правило, характеризуется величиной от 0,5 до 6 кПа, тогда как начальное избыточное давление в объекте может достигать 220 кПа, например, при использовании системы азотного пожаротушения. При таком перепаде давления производительность СОВ будет существенно превышать номинальную, что выходит за рамки допустимых условий их эксплуатации.

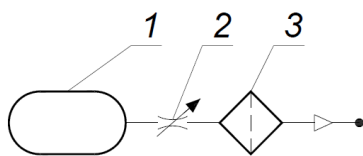


Рисунок 1. Схема локальной очистки воздуха

1 – объект, в котором очищаемая воздушная среда находится под избыточным давлением; 2 – средство регулируемого снятия давления; 3 – средство очистки воздуха

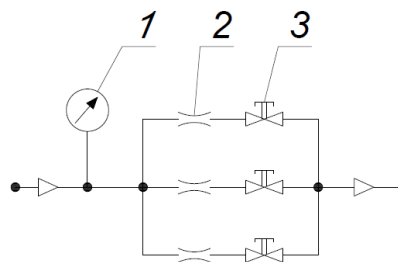


Рисунок 2. Принципиальная схема регулирующей арматуры

1 – манометр избыточного давления;
2 – дроссель;
3 – клапан

Для регулируемого снятия давления в самых различных областях промышленности широко применяются газовые редукторы и регуляторы расхода газа. Однако применение данных средств в рассматриваемых объектах имеет ряд существенных недостатков:

- ограниченный срок службы, обусловленный потерей эластичности основного элемента – мембраны;
- низкая стойкость к воздействию аэрозолей при их наличии в очищаемой воздушной среде в значительных количествах.

Для решения данной проблемы авторами предлагается использовать регулирующую арматуру, принципиальная схема которой приведена на рисунке 2.

В предлагаемой конструкции снижение давления между входом и выходом изделия обеспечивается дросселем (дросселями) с фиксированной площадью проходного сечения (пропускной способностью при заданном перепаде давления). Площадь проходного сечения дросселя устанавливается расчетным способом и уточняется при калибровке изделия на предприятии-изготовителе (путем подбора из комплекта сменных элементов).

При использовании 3-х дросселей с различной площадью проходного сечения может быть реализовано до 7-ми режимов снятия давления, а при 4-х – до 15-ти. Выбор режима осуществляется в зависимости от показаний манометра избыточного давления вручную оператором или автоматически пультом управления.

Предлагаемое устройство с использованием 2-х дросселей реализовано в изделии УОВ-РА – составной части комплекса «УОВ» [1, 2], разработанного АО «АСМ» в 2020 г. в ходе выполнения СЧ ОКР шифр «Узел-ПМ».

УОВ-РА (рисунок 3) обеспечивает требуемую производительность при заданном значении избыточного давления на входе и выбранном режиме применения (снятия давления).

Каркас УОВ-РА моноблочный из маломagnetной нержавеющей стали, имеет корпус распределительного устройства прямоугольной формы, на фронтальной стороне которого размещена лицевая панель с рукояткой распределительного клапана, а на верхней стороне устанавливается манометр входного давления. Герметичность установки манометра в требуемой ориентации, а также защита его от аэрозолей очищаемой воздушной среды обеспечивается с помощью штуцера, уплотнительного кольца и фильтрующей прокладки. В

выходных патрубках распределительного клапана (кран шаровый Т-порт) установлены дроссели предельного и рабочего давлений. Каркас имеет входной патрубок с фланцевым соединением и выходной патрубок с фланцевым или быстроразъемным соединением.

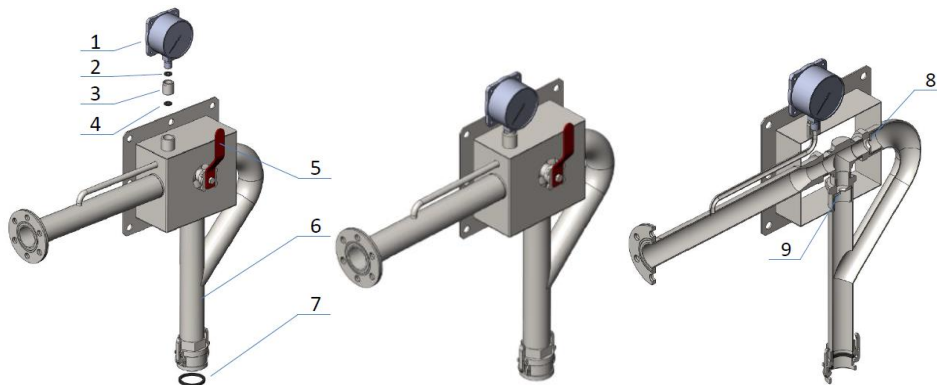


Рисунок 3. Внешний вид и конструкция изделия «УОВ-РА»

- 1 – манометр входного давления; 2 – уплотнительное кольцо; 3 – штуцер;
 4 – фильтрующая прокладка; 5 – рукоятка регуливающей арматуры; 6 – каркас;
 7 – уплотнительное кольцо (выходного патрубка); 8 – дроссель предельного давления; 9 – дроссель рабочего давления

Принцип работы УОВ-РА заключается в прохождении потока очищаемой воздушной среды через определенный режимом снятия давления дроссель (дроссели) с фиксированной площадью проходного сечения (максимальной пропускной способностью при заданном перепаде давления).

Режимы устанавливаются путем поворота рукоятки УОВ-РА против часовой стрелки в соответствующее положение. На лицевой панели изделия (рисунок 4) обозначено пять положений рукоятки:

- «ИСХОДНОЕ» – клапан закрыт;
- «Режим 1 (прогрев)» – клапан открыт частично;
- «Режим 2» – клапан открыт (направление потока – через дроссель предельного давления);
- «Режим 3» – клапан открыт (направление потока – через дроссель рабочего давления);
- «Режим 4» – клапан открыт (направление потока – через дроссели предельного и рабочего давлений).

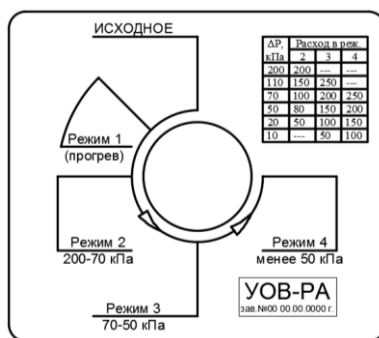


Рисунок 4. Маркировка лицевой панели изделия «УОВ-РА»

Режим 1 (прогрев) применяется при включении УОВ для обеспечения пониженной производительности, необходимой для оперативного прогрева фильтра УОВ-ФКТ до рабочей температуры.

Режимы 2-4 применяются в соответствии с аэродинамическими характеристиками комплекса «УОВ» (рисунок 5).

P_2, P_3, P_4 , кПа

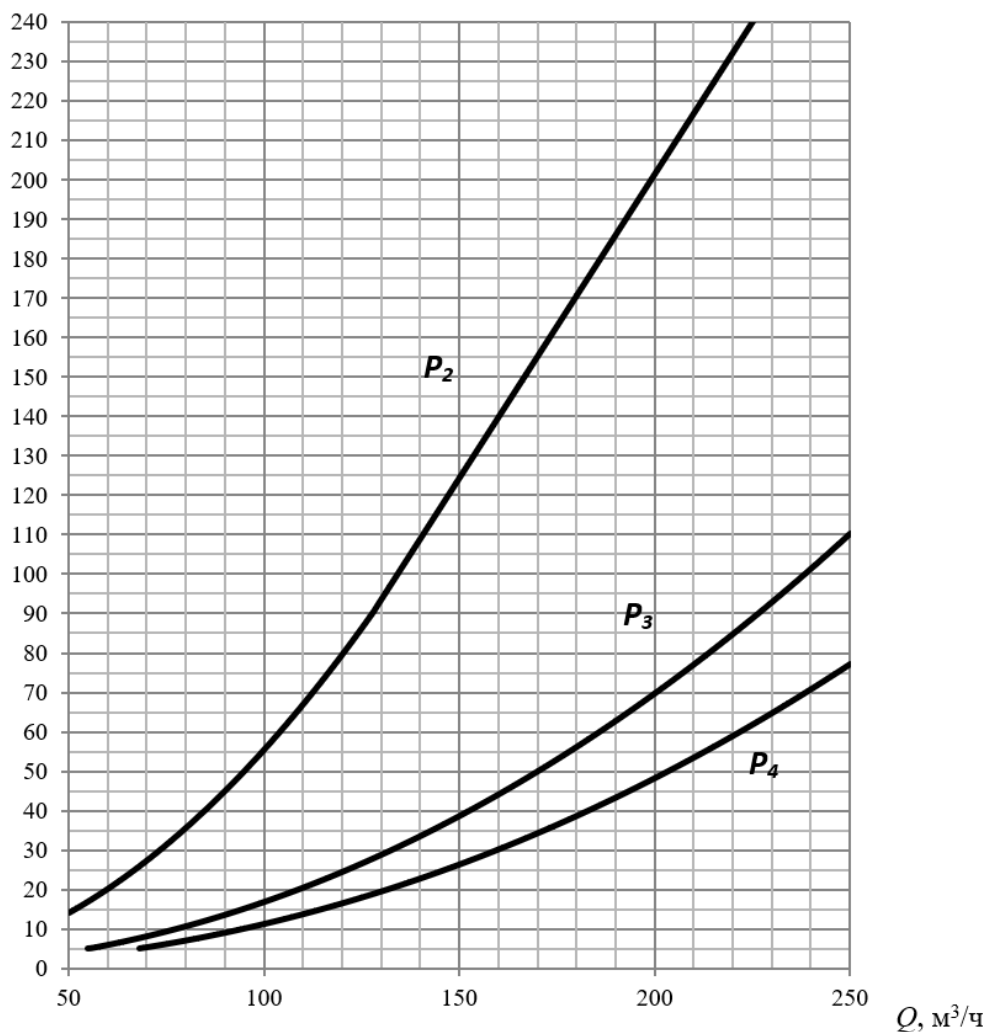


Рисунок 5. Аэродинамические характеристики комплекса «УОВ»

P_2, P_3, P_4 – аэродинамическое сопротивление УОВ в соответствующем режиме снятия давления – избыточное давление на входе в регулируемую арматуру;

Q – производительность по воздуху, приведенная к температуре 20 °С и давлению 101,3 кПа

Библиография

1. Узел очистки воздуха герметичный АСДЕ.061438.001 ТУ: Технические условия. – СПб.: АО «АСМ», 2019.–67 с.
2. Узел очистки воздуха герметичный АСДЕ.061438.001 РЭ: Руководство по эксплуатации. – СПб.: АО «АСМ», 2019.–122 с.

УДК 543.27

ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНДИКАТОРНЫХ ТРУБОК КАК СРЕДСТВ ГАЗОВОГО КОНТРОЛЯ

Зайцева В.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru, **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, **Кича М.А.**, младший научный сотрудник – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия»

Аннотация. Статья посвящена истории появления и развития индикаторных трубок, использования их в качестве энергонезависимых средств газового контроля и описанию их основных характеристик, влияния различных факторов на достоверность количественной оценки содержания компонентов воздушной среды.

Ключевые слова: индикаторные трубки, энергонезависимые средства газового контроля, отравляющие вещества, мониторинг воздушной среды, селективность.

THE HISTORY OF THE CREATION AND FUTURE DEVELOPMENTS FOR THE USE INDICATOR TUBES AS MEANS OF GAS CONTROL

Zaitseva V.V., Mikhailenko V.S., Kicha M.A.

Annotation. The article is devoted to the history of the onset and development of gas detector tubes, their use as nonvolatile means of gas control, the description of their main characteristics and influence of various factors on the reliability of the quantification of air components.

Keywords: gas detector tubes, nonvolatile means of gas control, toxic agents, air monitoring, selectivity.

Сегодня индикаторные трубки используются как основное энергонезависимое средство оценки количественного состава воздушной или газовой среды на промышленных предприятиях, в природоохранных организациях и в Вооруженных силах Российской Федерации, в частности, на объектах Военно-Морского Флота.

Развитие подводного кораблестроения в течение предшествующих 150 лет повлекло за собой необходимость создания и усовершенствования способов поддержания искусственной окружающей среды для человека в условиях замкнутого пространства. Качество атмосферы является неотъемлемым условием для выполнения стратегических задач на подводной лодке (ПЛ), а также комфортной работы экипажа. Главным требованием, предъявляемым к воздушной среде замкнутого пространства, является поддержание жизнеобеспечения, особенно физиологически приемлемых условий для здоровья и познавательных функций экипажа. Управление состоянием атмосферы и контроль состояния воздушной среды – развивающиеся процессы, соответствующие изменениям стратегических задач и типу двигателя ПЛ.

Контроль над содержанием кислорода и оксида углерода осуществлялся еще в период первой мировой войны. Однако в последние годы второй мировой войны в связи с увеличением времени нахождения ПЛ в подводном положении (вплоть до 12 ч), потребовалось более пристально контролировать атмосферу ПЛ. Также назрела

необходимость разработки инструментальной базы для мониторинга воздушной среды. С внедрением атомных подводных лодок (ПЛА) отпала необходимость всплытия для подзаряда батарей. Это позволило свести зависимость времени нахождения ПЛ в подводном положении только к задаче по поддержанию качества воздуха.

Для решения задачи длительного искусственного поддержания качества воздушной среды замкнутого пространства были разработаны долгосрочные, рассчитанные на 3 месяца, методики контроля атмосферы, с помощью которых появилась возможность осуществлять мониторинг воздушной среды в режиме реального времени, а также изучать токсикологические данные для большого числа загрязнителей. Эти разработки также коснулись контроля воздушной среды обычных дизельных ПЛ и активно разрабатываемых воздухонезависимых ПЛ [1].

Помимо основной существующей проблемы, заключающейся в поглощении кислорода и выделении углекислого газа, воздушная среда ПЛ загрязнена разнообразнейшими минорными компонентами, представляющими опасность для здоровья экипажа, особенно в случае длительного воздействия.

Существующие источники загрязнения воздушной среды подразделяются на 4 различных физических состояния в зависимости от типа загрязнителей:

- газовое
- загрязнение инородными частицами
- микробиологическое
- электрическое

Загрязнителями в газообразном состоянии являются токсичные газы, производимые, главным образом, при сгорании топлива, приготовлении пищи, нагревания помещения (CO , NO_x , SO_2 , летучие органические вещества, O_3). Происхождение других выбросов связано с разложением различных материалов, а также образующихся в результате жизнедеятельности человека. К ним относят, например, формальдегид, хлор, бензол, пентахлорэтилен, пентахлорфенол, сероводород и многие другие [2].

Таким образом, перечень мер по поддержанию качественного состава атмосферы ПЛ должен основываться на результатах газового контроля, основной задачей которого является измерение концентраций компонентов газовой смеси и сравнение результатов измерений с установленными контрольными и допустимыми уровнями.

С помощью стационарных автоматических газоанализаторов непрерывного или периодического действия путем регулярного измерения концентрации компонентов газовой смеси в отсеках ПЛ и сравнения их численных значений с контрольными уровнями предупредительной и аварийной уставок осуществляется оперативный газовый контроль. Если поступил сигнал об их превышении, выясняются причины превышения допустимых уровней содержания компонентов воздушной среды ПЛ и принимается решение о введении необходимых защитных мер или мер по обновлению системы регенерации воздуха. Помимо стационарных средств контроля на ПЛ также используются переносные энергонезависимые индикаторные средства, к ним относятся индикаторные трубки морские (ИТМ) и индикаторные ленты.

Сегодня индикаторные трубки дают возможность оперативно определить концентрацию индивидуального компонента (или группы компонентов сходной химической природы) газовой смеси в условиях неработающих систем энергопотребления, в аварийных

условиях, а также при проведении оценки количественного содержания компонента, измерение концентрации которого допускается проводить периодически, как это в частности имеет место в отдельных отсеках ПЛ.

История возникновения индикаторных трубок. В настоящее время применение индикаторных трубок является одним из самых распространенных методов определения количественного состава атмосферы. Первый патент на индикаторную трубку был получен в США в 1919 г. после того, как американцы А.В. Lamb и С.Р. Hoover разработали состав, с помощью которого стало возможным определить монооксид углерода в шахтах путем пропитки пемзы смесью пентоксида йода (I_2O_5) и серной кислоты [3]. Запатентованный состав был помещен в ампулу, это и стало основой для создания первого химического сенсора для детектирования наличия в воздухе угарного газа (рисунок 1) [4]. До изобретения индикаторных трубок в качестве «сенсоров» наличия оксида углерода (II) при добыче угля использовали канареек.

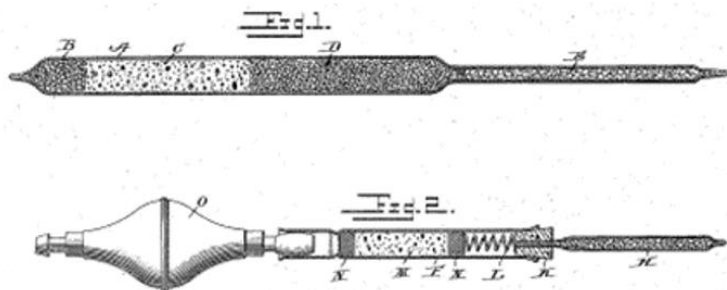


Рисунок 1. Внешний вид первой индикаторной трубки [3]

Первая индикаторная трубка позволяла детектировать только качественное присутствие CO , количественная оценка концентрации оставалась невозможной.

Применение германскими войсками во время Первой мировой войны в 1915 г. в качестве отравляющих веществ хлора и иприта, остро показало необходимость быстрого и надежного метода обнаружения вредных химических веществ в воздухе.

Для экспресс контроля отравляющих веществ в полевых условиях в 1930 г. в фашистской Германии были созданы индикаторные трубки для индикации отравляющих веществ. Первой стала трубка на серный иприт; адсорбентом в трубке выступал силикагель, который, после просасывания зараженного воздуха, смачивали несколькими каплями разбавленного раствора $KMnO_4$. Однако такой метод был неспецифичен, так как образование коричневого кольца свидетельствовало не только о присутствии серного иприта, но и фосгена и других отравляющих веществ, обладающих восстановительными свойствами. Позже в трубку стали вводить специфичный реагент на серный иприт, это положило начало развитию средств индикации и привело к созданию набора индикаторных трубок прибора Дрегера Шретера, принятого на вооружение немецкой армии в период Второй мировой войны. Корпус прибора был изготовлен из полистирола, а реагенты были частично нанесены на сорбент, частично находились в растворах в ампулах. Для улавливания газов, мешающих обнаружению, в трубках имелись слои предварительной очистки, которые часто применяются и в современных индикаторных трубках [5].

Научно- и военно-техническое направления, занимающиеся разработкой методов и средств определения ОВ, получило название войсковой индикации. В России это направление разрабатывали несколько научных коллективов, в частности, Высшая военная академия

химической защиты (сейчас Военный университет радиационной, химической и биологической защиты), Ленинградский научно-исследовательский химико-аналитический институт (сейчас Государственный научно-исследовательский химико-аналитический институт «ГосНИИхиманалит»). Разработка порошков и воздухопротасывающих устройств для индикаторных трубок началась в конце 40-ых годов прошлого века в Ленинградском всесоюзном НИИ охраны труда (ВНИИОТ) ВЦСПС. В это же время в Японии Китагава предложил прибор для экспрессного определения вредных веществ в воздухе с помощью индикаторных трубок, промышленный выпуск которого был начат фирмой «Комуо Рикагаку Когую К.К.». К 60-ым годам сотрудниками ВНИИОТ были разработаны основные положения метода, получившего название линейно-колористического, а первым образцом газоанализатора, в котором использован линейно-колористический принцип действия, был прибор для определения концентрации сероводорода (1948 г., Е.Д. Филянская) [6]. Ввиду ограниченного набора индикаторных порошков в то время индикаторные трубки градуировали совместно с воздухозаборным устройством; градуировочную шкалу наносили на поверхность воздухозаборного устройства шприца. Заполнение трубок индикаторным порошком осуществлялось непосредственно перед использованием, концы трубок герметизировались сургучом.

Дальнейшее проведение научно-исследовательских работ в этой области выявило, что количественное определение газа по длине окрашенного столбика индикаторной массы возможно только при воспроизводимой величине площади поверхности реактива на единицу длины трубки, постоянстве сопротивления индикаторных трубок потоку воздуха и протасывании через трубку определенного объема воздуха. Детальной проработке подверглись условия приготовления индикаторного порошка, способ заполнения индикаторных трубок и создание простого и надежного воздухозаборного устройства. Было предложено прокачивать воздух с помощью резинового сильфона с подающей пружиной внутри. Сжатие сильфона производилось с помощью штока, снабженного головкой. На цилиндрической поверхности штока делались продольные канавки с углублениями для фиксации объема пробы. Таким образом, были созданы газоанализаторы УГ-1 и впоследствии УГ-2, а общее число веществ, определяемых ими, составило к 1974 г. более 40 [7]. Основными недостатками газоанализатора УГ-2 были: заполнение трубок индикаторным порошком потребителем, необходимость большого усилия (13-14 кг) для приведения устройства в рабочее состояние, требование градуировки сменных штоков отдельно для каждого образца [8-10]. Эти недостатки были устранены в газоанализаторе УГ-3, но из-за сложности изготовления воздухозаборного устройства он не был поставлен на серийное производство. Следует отметить, что научно-технические решения, созданные при разработке газоанализаторов серии УГ, во многом были положены в основу создания ряда индикаторных трубок для специального применения индикаторных трубок морских (ИТМ) и соответствующих воздухозаборных устройств, предназначенных для химического экспресс-контроля условий обитаемости отсеков кораблей Военно-морского флота.

Помимо линейно-колористических индикаторных трубок созданы безаспирационные трубки для долговременных измерений (дозиметрических, экспозиционных), которые определяют среднесменные концентрации вредных веществ в воздухе за заданный период времени от 1 до 8 ч.

За рубежом индикаторные трубки выпускаются в довольно широком ассортименте [11, 12]. Фирмы Dräger, Auer (Германия), Nach, Merck, MSA (США), Kitagawa (Япония), Хигитест (НРБ) выпускают более 350 наименований трубок для контроля более 200 различных газов, паров, аэрозолей. Из всей массы индикаторных трубок импортного производства только индикаторные трубки фирмы Dräger сертифицированы в системе качества РФ. В нашей стране изготовлением индикаторных трубок занимаются несколько предприятий: ЗАО «Крисмас+», АО «Сервэк», ПО «Респиратор», ВНИИОСуголь, НПК «Экотест», АО «Промбезопасность». Все трубки конструктивно унифицированы и могут использоваться с аспираторами основных существующих типов НП-3М, АМ-5, АМ-5М, АМ-0059, УПГК. Такие трубки входят в состав газоопределителей ГХ-4, ГХПВ-1, ГХПВ-2, ГХ-Е, ГХ-М, Инспектор-1, ГХ, ГХ-ПВ, ГХК, ГХК-ПВ, ГХК-Кола.

Общие характеристики трубок. Индикаторная трубка представляет собой стеклянную или в редких случаях полимерную полую трубку со стандартным внутренним диаметром, запаянную с обоих концов. Внешний диаметр трубки может составлять 4,0 или 6,5 мм [13]. Внутри трубки находится твердый сорбент с нанесенным на него реагентом. Положение наполнителя в трубке фиксируется воздухопроницаемыми прокладками (тампонами). Известно большое число конструкций индикаторных трубок:

- трубки, весь заполняющий слой которых является индикаторным;
- с разрушаемыми ампулами (рисунок 2) [14];
- комбинированные трубки, содержащие несколько реакционных слоев, помещенных в отдельные трубки, которые соединены эластичными пластмассовыми трубками (рисунок 3) [14];
- трубки с продольными секциями и проч.

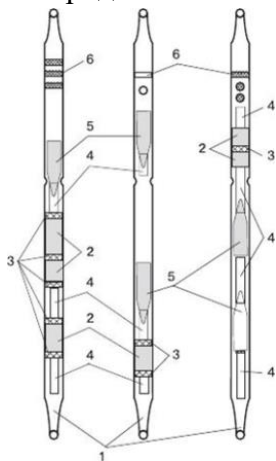


Рисунок 2. Варианты конструкций индикаторных трубок с разрушаемыми ампулами на примере общевоисковых трубок ИТ-45 (А), ИТ-48 (Б), ИТ-51 (В).

1 – корпус трубки; 2 – наполнитель; 3 – ватный тампон; 4 – обтекатель; 5 – ампулы с индикатором; 6 – маркировочное кольцо [14]

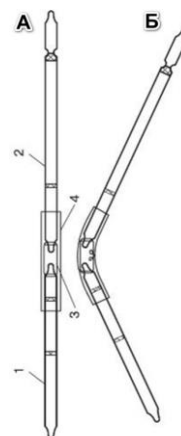


Рисунок 3. Схематический внешний вид комбинированных индикаторных трубок

А – внешний вид (1 – фильтрующая трубка, 2 – индикаторная трубка, 3 – вскрыватель, 4 – соединительный шланг); Б – вскрывание внутренних концов трубок при перегибании соединения [14]

Наполнитель индикаторной трубки может состоять из нескольких слоев, если последние устойчивы при совместном хранении. Наполнитель в таких трубках ограничен с двух сторон тампонами из гигроскопичной ваты или стекловолокна в зависимости от окислительной способности порошка. Положение одного из тампонов в трубке может фиксироваться перетяжкой, обтекателем или перфорированной прокладкой. Второй тампон закрепляется в определенном положении за счет упругости материалов наполнителя и тампона или с помощью сетчатого колпачка. Некоторые индикаторные трубки содержат между наполнителем и тампонами слой сорбента. Известны индикаторные трубки, в которых для фиксации наполнителя применяются пластиковые сетки. В некоторых индикаторных трубках используют реагенты, состоящие из нескольких компонентов, которые при длительном совместном хранении разрушаются. Вследствие этого часть компонентов помещают в ампулы или выделяют во вспомогательную трубку (фильтрующую).

При прохождении газовой смеси через трубку осуществляется селективная химическая реакция между нанесенным на сорбент реагентом и одним из компонентов смеси. По изменению (или сохранению) окраски содержимого трубки оценивают присутствие (или отсутствие) аналита (определяемого соединения), а по длине окрашенного слоя определяют его концентрацию. По способу определения концентрации детектируемого вещества индикаторные трубки делят на:

- колориметрические – концентрацию определяемого компонента находят по изменению интенсивности окраски индикаторного порошка сравнением с цветными шкалами (или цветным образцом); результат измерений зависит от остроты цветового зрения оператора, времени суток, освещенности места наблюдения;
- колористические – длина прореагировавшего слоя является функцией и мерой концентрации определяемого газа и объема отобранной пробы; для количественного определения вредных веществ по длине изменившего окраску слоя должны соблюдаться условия максимальной и наиболее контрастной окраски при минимально определяемых концентрациях газа, изменивший окраску слой должен иметь достаточную для измерений длину и четкую границу раздела окрасок, длина изменившего окраску слоя порошка должна увеличиваться с ростом концентрации определяемого вещества;
- пороговые.

Большинство трубок имеют стеклянный корпус, что обусловлено необходимостью обеспечения стандартного внутреннего диаметра трубки для повышения точности определения длины окрашенного слоя.

Силикагель, оксид алюминия, фарфор, стекло, хроматографические носители (динохром, полихром, силохром), различные адсорбенты-осушители и др. просеиваются для получения фракций с узким интервалом размеров частиц. Сорбенты проходят стадию очистки и сушки до уровней, соответствующих требованиям конкретной реакции [15].

Химические реактивы выбираются особой чистоты и наносятся на сорбент в соответствии с методиками, разработанными для каждого конкретного случая. Затем сорбент с нанесенным реагентом высушивается до требуемого уровня.

Материал затвора трубок выбирается таким образом, чтобы не взаимодействовать с реагентом. Заполнение трубок сорбентом с нанесенным на него реагентом происходит в условиях, предусматривающих минимальный контакт с воздухом, парами воды или других

газов, которые могут повлиять на качество трубок. Плотная упаковка трубок осуществляется путем встряхивания и физического сжатия (сдавливания, уплотнения). Затем концы трубок запаиваются (при необходимости в инертной атмосфере).

Каждая партия трубок калибруется независимо.

Индикаторные трубки обычно являются селективными (предназначены для измерения концентрации индивидуального компонента воздушной смеси или группы компонентов, имеющих одну химическую природу), но некоторые соединения могут мешать измерениям. В большинстве случаев эти соединения увеличивают длину окрашенного слоя, однако существуют примеры обратного влияния. В присутствии мешающих компонентов концентрация определяемого вещества корректируется специальными табличными корректировочными множителями.

На величину концентрации определяемого вещества также могут влиять температура и влажность, при которых осуществляется измерение. Для учета их влияния также необходимо вводить корректировочные множители.

Типы химических реакций, используемые в индикаторных трубках. К общим типам используемых химических реакций относятся:

Кисотно-основные реакции. Они включают реакции кислых газов (например, HCl или HF) с основаниями, а также реакции щелочных паров (например, NH₃) с кислотой в трубке. Индикатор, находящийся в трубке, меняет цвет при изменении pH в ходе химической реакции.

Окислительно-восстановительные реакции (Red-Ox). Использование таких реакций обусловлено различной первоначальной окраской восстановленной (окисленной) формы продукта реакции и окраской окисленной (восстановленной) формы исходного соединения. Индикаторная трубка для определения хлора основана на окислительном сочетании бесцветного *o*-толуидина в присутствии хлора с образованием оранжевого азо-красителя. Белый I₂O₅ восстанавливается CO и многими парами органических соединений до йода, имеющего темно-коричневую окраску. Оранжевые соли Cr(VI) восстанавливаются многими органическими соединениями с образованием коричневых или темно-зеленых соединений Cr(III).

Реакции обмена лигандов. В ходе таких реакций образуются новые комплексы, окрашенные иначе, чем исходные. Наиболее значимым является процесс конверсии белого ацетата свинца в черно-коричневый сульфид свинца при определении H₂S. В случае фосфина, обмен PH₃ на хлор из HgCl₂ высвобождает HCl, вызывающую изменение цвета индикатора.

Предслои или предтрубки. Предслои и предтрубки используются в целях контроля влажности образца, для удаления мешающих примесей или перевода аналита в другую детектируемую форму. К примерам таких случаев относится использование осушителей в трубках для определения NH₃ и HCl, удаление органических соединений с помощью угольных фильтров или окисления для селективного определения CO и окисление NO до NO₂ для измерения концентрации общей суммы оксидов азота.

Основные требования, предъявляемые к реакциям, используемым в индикаторных трубках:

- селективность по отношению к обнаруживаемым (определяемым) компонентам или их сумме в зависимости от поставленной задачи;
- достаточно высокая чувствительность в зависимости от аналитической задачи;

- высокая контрастность и высокая скорость цветового перехода в присутствии обнаруживаемого (определяемого) вещества;
- устойчивость реагентов при хранении именно в тех формах, в каких они используются в индикаторной трубке;
- достаточная устойчивость аналитического эффекта (окраски) во времени.

Обычно в индикаторных трубках реакция газа с нанесенным на сорбент реагентом проходит быстро по сравнению с проходом пробы через трубку. Соответственно, все детектируемые газы успевают вступить в химическую реакцию. В результате, нет существенной зависимости значений показаний от скорости, с которой газ проходит через трубку. Тем не менее, слишком высокая скорость прокачивания может вызвать некоторое размывание окрашенного пятна и привести к завышению считываемых показаний. С другой стороны, слишком низкая скорость прокачивания образца может привести к занижению результатов измерения из-за концентрирования окрашенных продуктов реакции в меньшем объеме сорбента. В случаях слишком высоких скоростей прокачивания пробы погрешность определения концентрации компонента может превысить стандартные 25 %.

Влияние влажности, температуры и давления на результаты измерений.

Влажность мало влияет на работу большинства трубок или благодаря малой чувствительности реакции к влажности или благодаря использованию осушителей в предслое. Влажность оказывает максимальное влияние на результаты измерений концентраций веществ, обладающих высокой растворимостью, таких как кислоты (например, HF) и основания.

Температура может влиять на результаты измерений следующим образом:

- при повышении температуры понижается плотность газа, вызывая занижение показаний;
- при повышении температуры увеличивается скорость реакции, что может сказаться в занижении результатов измерений;
- реакции часто предшествует адсорбция; при повышении температуры адсорбция ослабевает, что приводит к завышению показаний.

В специальных случаях имеют место дополнительные факторы. Например, реакции, происходящие в предтрубке или предслое, иногда идут более полно при повышенных температурах, что влечет завышение показаний. В некоторых случаях может меняться ожидаемая окраска слоя.

Длина изменяющего цвет слоя пропорциональна массе соединений, достигающих реагента. Таким образом, когда давление понижается при более высоких концентрациях определяемого компонента, ожидаемая величина отклика понижается благодаря меньшему числу молекул в единице объема образца. Для трубок, предназначенных для измерения абсолютной концентрации (выраженной, например, в мг/м^3), корректировка результатов измерений по давлению не требуется.

Газ-носитель обычно слабо или вообще не влияет на показания измерений, поскольку он не реагирует с реагентами в трубке или определяемым соединением. Таким образом, показания в воздухе, азоте, водороде, гелии или диоксиде углерода одинаковы. Однако вязкость газа оказывает огромное влияние на время прокачивания образца. При данной вязкости более высокие скорости потока дают большее размывание полосы окрашенного слоя. Однако зачастую это компенсируется более высокими скоростями диффузии к реагенту в

менее вязких средах (газах), что отражается в отсутствии значительного влияния на величину показаний.

Сохраняемость – сохранение показателей назначения по мере хранения изделий в заводской упаковке без использования. В течение хранения может «состариться» индикационная рецептура, произойти смещение слоев наполнителя, разрушиться герметичный корпус, потеряна читабельность и наглядность инструкции или цветовой шкалы или иные необратимые изменения. Основной вклад в процесс старения вносят процессы, протекающие на наполнителе ИТ. Поскольку скорость химической реакции возрастает при повышении температуры, особенно важным условием поддержания работоспособности ИТ является соблюдение температурного режима хранения в течение всего указанного производителем срока годности. В химическую реакцию с реагентом индикаторной массы может вступать и материал корпуса трубки. Помимо этого, поры стекла и его дефекты, полученные при транспортировке или небрежном хранении (обращении) с трубками, способны пропускать влагу воздуха и испарения агрессивных материалов.

На устойчивость индикаторного порошка при хранении может оказывать влияние и способность применяемых затворов взаимодействовать с реактивами на носителе, а также в значительной степени поглощать или разрушать анализируемое вещество.

Библиография

1. Mazurek W. // Hdb. Env. Chem. 2005. v.4. Part H. P. 351-382.
2. Ranieri G., Bettini A., Menghini A. Submarine Air Purification and Monitoring. // Southern Region Submarine Commanders Conference 03, Italy. 2003, – P. 1-11.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: «Едиториал УРСС». 2002. 301 с.
4. Lamb A.B., Hoover C.R. Gas detector. Application filed Dec. 28, 1918. Patented Nov. 4, 1919. 1,321,062.
5. Франке З., Франц П., Варнке В. Химия отравляющих веществ. Т.2. М.: Химия. 1973. С. 232-239.
6. Филянская Е.Д., Козляева Т.Н., Ворохобин И.Г. Линейноколористический метод анализа вредных паров и газов в воздухе промышленных предприятий. М.: Профиздат. 1958. 112 с.
7. Труды всесоюзного научно-исследовательского института охраны труда в г. Ленинграде 1927-1952. Обзор деятельности и рефераты работ. Л.: Профиздат. 1957. С. 91, 362-371.
8. Симонов В.А., Деревянко Д.Г. Линейно-колористический метод анализа загрязнений производственной воздушной среды // Научные проблемы охраны труда на современном этапе технического прогресса. М.: Профиздат. 1977. С. 158-167.
9. Симонов В.А., Нехорошева Е.В., Заверовская Н.А. Анализ воздушной среды при переработке полимерных материалов. Л.: Химия. 1988. 224 с.
10. Симонов В.А., Филянская Е.Д., Стругова Н.А. Методические указания по быстрому определению вредных веществ в воздухе производственных помещений. Л.: ВНИИ охраны труда ВЦСПС. 1974. 40 с.
11. Kitagawa Gas Detector Tube System. Фирменный материал. Япония: Komyo Rikagaku Kogyo K.K, 2002.

12. Справочник по Dräger-Tube/CMS. Справочное руководство по измерениям при анализе почвы, воды и воздуха, а также технических газов. 12-ое издание. Lubeck: Dräger Safety AG & Co. KgaA, 2003.
13. ГОСТ Р 51712-2001 Трубки индикаторные. Общие технические условия.
14. Другов Ю.С., Муравьев А.Г., Родин А.А. Экспресс-анализ экологических проб. Практическое руководство. М.: «Бином. Лаборатория знаний». 2013. 424 с.
15. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии Под ред. д.х.н. Лисичкина Г.В. М.: «Химия». 1986. 246 с.

УДК 623.9

ОСНОВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ШТАТНОГО СРЕДСТВА НОРМАЛИЗАЦИИ ГАЗОВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ПОСЛЕ ПОЖАРА И ПОЖАРОТУШЕНИЯ СИСТЕМОЙ АЗОТНОГО ПОЖАРОТУШЕНИЯ

Кича М.А., младший научный сотрудник, e-mail: rulmaks@bk.ru, **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, e-mail: vamih60@yandex.ru – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия», **Бочаров А.В.**, руководитель проекта, e-mail: bocharov@rosmark.ru – АО «Росмарк-Сталь», **Петров В.А.**, кандидат технических наук, начальник отделения, e-mail: vas3188@yandex.ru – АО «НПО «Прибор», **Малеко О.Н.**, инженер, e-mail: oхmaleko@bk.ru – ООО «Судпромкомплект», **Бородин М.А.**, генеральный директор, e-mail: korneva2482@mail.ru – ООО «Поморье-СПб», **Авакян А.С.**, инженер-проектировщик, e-mail: avakyansasha@gmail.com – ООО «ГиТи Спэйс»

Аннотация. Статья посвящена описанию основных технических характеристик первого в мире средства нормализации газовой среды после пожара на начальных его стадиях и пожаротушения системой азотного пожаротушения.

Ключевые слова: очистка воздуха, пожаротушение, нормализация, рециркуляция, снятие давления, пожарная безопасность.

THE MAIN TECHNICAL SOLUTIONS AND CHARACTERISTICS OF THE STANDARD GAS-AIR MEDIUM NORMALIZATION FACILITY AFTER FIRE AND FIRE EXTINGUISHING WITH NITROGEN FIRE EXTINGUISHING SYSTEM

Kicha M.A., Mikhailenko V.S., Bocharov A.V., Petrov V.A., Maleko O.N., Borodina M.A., Avakian A.S.

Annotation. The article is devoted to the description of the main technical characteristics of the world's first means of normalizing the gas-air medium after fire and its initial stages and fire extinguishing by a nitrogen fire extinguishing system.

Keywords: air cleaning, fire extinguishing, normalization, recirculation, pressure relief, fire safety.

В интересах обеспечения живучести корабля, сохранения жизни и здоровья личного состава и обеспечения возможности дальнейшего выполнения поставленных задач в России впервые разработано техническое средство нормализации газовой среды (ГВС) гермообъектов после пожара и пожаротушения системой азотного пожаротушения. Впервые проектные решения данного изделия были опубликованы в открытых источниках в 2016 г. [1].

Техническое средство создано в ходе выполнения СЧ ОКР «Узел-ПМ», в рамках которой в 2020 г. завершена разработка комплекса «УОВ», позволяющего производить снятие давления с аварийного помещения и очистку ГВС от продуктов горения в части ГВС, поступающей в неаварийное помещение, в котором установлен комплекс «УОВ» [2, 3]. Изделия в количестве 3-х комплектов установлены на заказе зав. № 664.

Узел очистки воздуха герметичный (УОВ) предназначен для очистки ГВС, поступающей по трубопроводу снятия давления в неаварийное помещение за счет перепада давления, от оксида углерода, аэрозолей с жидкими и твердыми частицами, паро- и газообразных вредных химических веществ (ВХВ) и продуктов горения (после тушения пожара на начальных его стадиях системой азотного пожаротушения). Параметры очищаемой изделием ГВС (параметры ГВС на входе в УОВ) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры ГВС на входе в УОВ

Номер поз.	Наименование параметра	Значение параметра
1	Температура, °С	от 20 до 70
2	Относительная влажность, %	от 40 до 70
3	Давление избыточное, кПа	от 3,75 до 235
4	Ориентировочная концентрация компонента, мг/м ³	
4.1	– аэрозоли (твёрдые и жидкие от 0,01 до 10 мкм)	720
4.2	– ароматические углеводороды (в пересчёте на бензол)	170
4.3	– галогены (в пересчете на хлористый водород)	50
4.4	– оксиды азота (в пересчете на диоксид азота)	20
4.5	– оксид углерода	1400
4.6	– фосген	0,05
4.7	– фтористый водород	2
4.8	– цианистый водород	5

Перепуск загрязненной продуктами горения ГВС между аварийным помещением и помещением, оборудованным УОВ, осуществляется в процессе выравнивания давления между ними через трубопровод снятия давления (ТСД). Избыточное давление в аварийном помещении создается после тушения в нем пожара в результате применения системы азотного пожаротушения.

Обеспечение, поддержание и регулирование расхода очищаемой ГВС через УОВ (производительности УОВ) осуществляется с помощью регулирующей арматуры УОВ-РА (рисунок 2ж) при наличии избыточного давления в ТСД на входе в УОВ. Контроль избыточного давления осуществляется по манометру входного давления МП100Кр, установленному на входе УОВ-РА. Соединение фильтров УОВ между собой и подключение их к регулирующей арматуре осуществляется через соединительные воздуховоды.

Таблица 2 – Основные технические характеристики УОВ

Номер поз.	Наименование параметра	Значение параметра
1	Номинальная производительность по воздуху, м ³ /ч	200 ±20
2	Действительная производительность по воздуху, м ³ /ч	от 40 до 250
3	Аэродинамическое сопротивление, кПа (КМС на DN80, ед.)	
3.1	– режим 1 (прогрев)	200 ⁺³⁵ ₋₂₀ (3000)
3.2	– режим 2	200 ⁺³⁵ ₋₂₀ (750)
3.3	– режим 3	70 ⁺¹⁵ ₋₁₅ (240)
3.4	– режим 4	50 ⁺¹⁰ ₋₁₀ (170)
4	Ориентировочная концентрация компонента на выходе, мг/м ³ , не более	
4.1	– аэрозоли (твёрдые и жидкие от 0,01 до 10 мкм)	1,5
4.2	– ароматические углеводороды (в пересчёте на бензол)	0,3
4.3	– галогены (в пересчете на хлористый водород)	6
4.4	– оксиды азота (в пересчете на диоксид)	1,5
4.5	– оксид углерода	15
4.6	– фосген	0,03
4.7	– фтористый водород	0,6
4.8	– цианистый водород	0,9
5	Температура очищенной ГВС, °C	
5.1	– при номинальной производительности	130 ±30
5.2	– при минимальной действительной производительности	160 ±60
6	Мощность электропотребления максимальная, кВт, не более	11
7	Масса снаряжённого изделия без упаковки и воздухопроводов, кг, не более	320
8	Назначенный ресурс по объёму очищаемой ГВС (без замены сменных фильтрующих кассет), м ³	2000

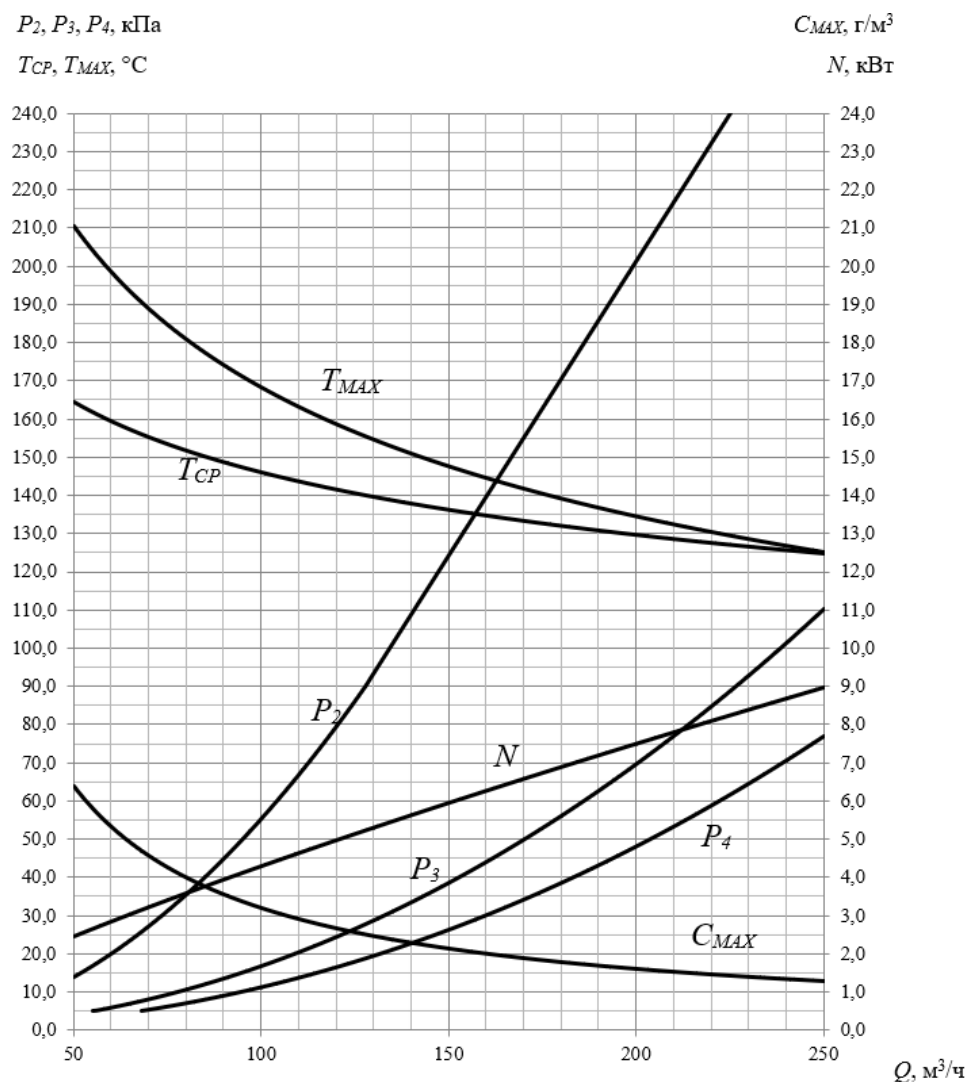


Рисунок 1. Аэродинамические и энергетические характеристики УОВ

Q – производительность УОВ по воздуху; P_2, P_3, P_4 – избыточное давление на входе в УОВ (режимы 2-4); T_{CP} – средняя температура ГВС на выходе из УОВ; T_{MAX} – максимальная температура ГВС на выходе из УОВ; N – мощность тепловыделения УОВ; C_{MAX} – максимально допустимый порог концентрации оксида углерода на входе в УОВ

Принудительный нагрев очищаемой ГВС осуществляется установленным в фильтр УОВ-ФТК электрическим нагревателем УОВ-НЭ (рисунок 2и) при подаче на него электропитания. Управление принудительным нагревом (подача и снятие питания) осуществляется с помощью пульта управления УОВ-ПУ (рисунок 2к) по данным термопреобразователя сопротивления ТСП/1-8040, установленного на выходе фильтра УОВ-ФТК.

Электропитание на нагреватель подается от пульта управления по силовому жгуту. Значение параметра «Температура ГВС в фильтре» измеряется ТСП/1-8040 и передается на пульт управления по сигнальному жгуту.

В состоянии готовности к применению УОВ загерметизирован – клапан УОВ-РА закрыт, на патрубки с быстроразъемными соединениями установлены герметичные заглушки. Включение и выключение УОВ осуществляется вручную на месте его эксплуатации.

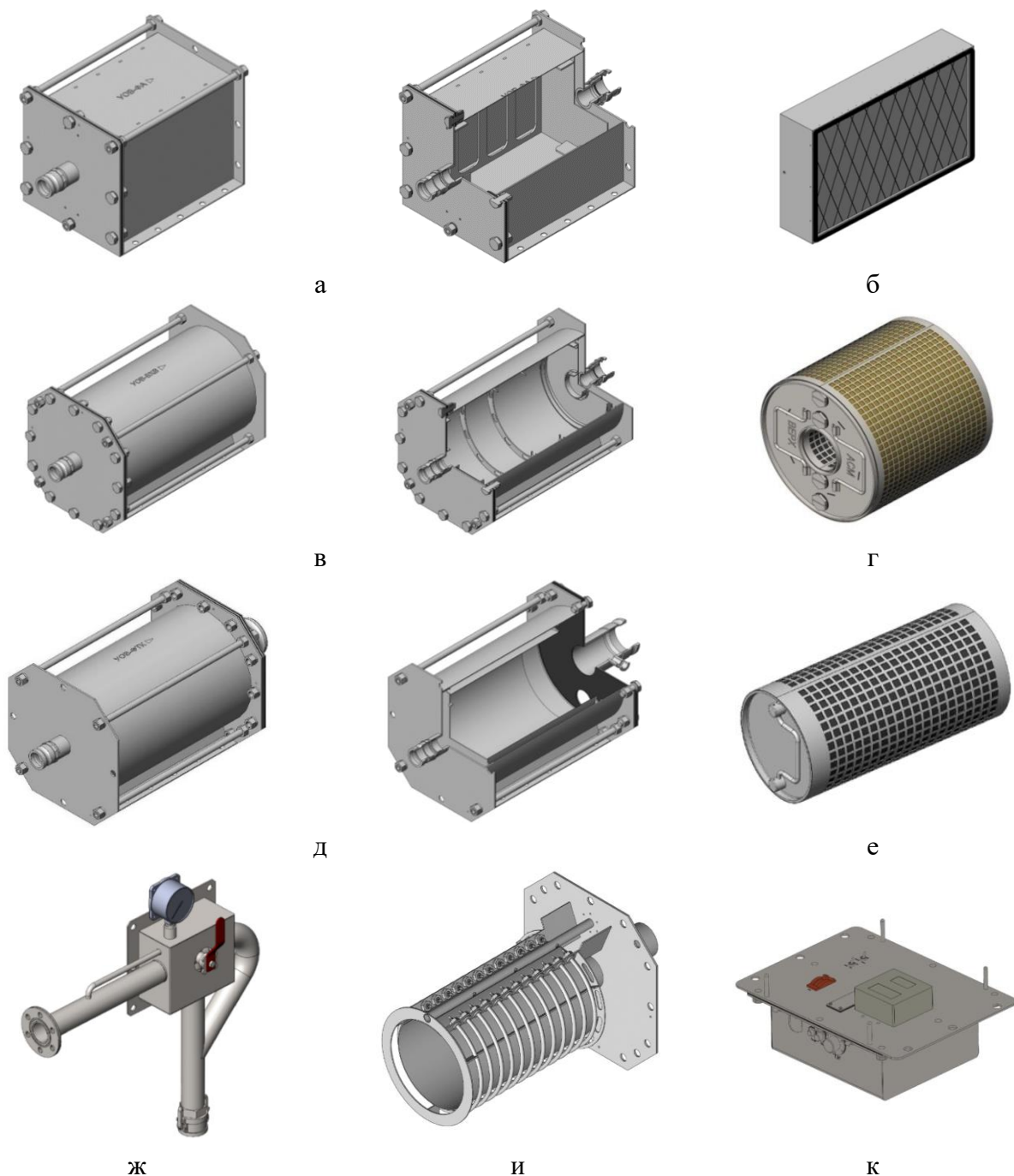


Рисунок 2. Внешний вид составных частей УОВ

Библиография

1. Кича М.А., Власов Е.А., Михеев В.А., Петров В.А., Самонин В.В., Фисай В.Г. Основные технические решения и характеристики узла очистки ГВС после пожаротушения системой САП. – В сборнике трудов НИИ КиВ. «ВОКОР 2016». Вып. 14, том 1. – СПб.: НИИ КиВ ВМФ, 2016. С. 233–236.
2. Узел очистки воздуха герметичный АСДЕ.061438.001 ТУ: Технические условия. – СПб.: АО «АСМ», 2019.–67 с.
3. Узел очистки воздуха герметичный АСДЕ.061438.001 РЭ: Руководство по эксплуатации. – СПб.: АО «АСМ», 2019.–122 с.

УДК 54.07

ОСНОВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СРЕД, ИСПОЛЪЗУЕМОЙ ДЛЯ ПРОВЕРКИ СРЕДСТВ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

Зайцева В.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru, **Кича М.А.**, младший научный сотрудник, e-mail: rulmaks@bk.ru, **Маловик Д.С.**, младший научный сотрудник, e-mail: dimamalovik@gmail.com, **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, e-mail: vamih60@yandex.ru – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия», **Кича Е.И.**, специалист, e-mail: vereshaginakate@gmail.com – ООО НПО «Гидротехпроект», **Малеко О.Н.**, инженер, e-mail: oxmaleko@bk.ru – ООО «Судпромкомплект»

Аннотация. Статья посвящена описанию основных технических характеристик действующей газодинамической установки для создания многокомпонентных газовоздушных сред с заданными значениями массовой концентрации неорганических (диоксид азота, хлористый водород, фтористый водород, цианистый водород) и органических (бензол) компонентов, используемой для проверки эффективности и ресурса средств очистки воздуха.

Ключевые слова: средства очистки воздуха, газовая смесь, воздушная среда, испытательное оборудование, эффективность, ресурс.

THE MAIN TECHNICAL SOLUTIONS AND CHARACTERISTICS OF A GAS-DYNAMIC INSTALLATION FOR CREATING MULTICOMPONENT GAS- AIR ENVIRONMENT USED TO TEST AIR PURIFICATION MEANS

Zaitseva V.V., Kicha M.A., Malovik D.S., Mikhailenko V.S., Kicha E.I., Maleko O.N.

Annotation. The article is devoted to the description of the main technical characteristics of the operating gas-dynamic installation for creating multicomponent gas-air environment with specified values of the mass concentration of inorganic (nitrogen dioxide, hydrogen chloride, hydrogen fluoride, hydrogen cyanide) and organic (benzene) components used to check the effectiveness and resource of air purification products.

Keywords: air purification products, gas mixture, air environment, test equipment, efficiency, resource.

Газодинамическая установка (далее – «ГДУ») предназначена для создания потока воздушной среды с заданными параметрами, а также контроля и регулирования данных параметров в процессе испытаний, в т. ч. для приготовления газовых смесей в воздухе в динамическом режиме с заданными значениями массовой концентрации неорганических (диоксид азота, хлористый водород, фтористый водород, цианистый водород) и органических (бензол) компонентов с целью испытания (проверки эффективности и ресурса) фильтров очистки воздуха [1].

Техническое средство создано АО «АСМ» в ходе выполнения СЧ ОКР шифр «Узел-ПМ», в рамках которой в 2018-2020 гг. проводились приемочные испытания комплекса «УОВ», позволяющего производить очистку ГВС от продуктов горения [2].

ГДУ аттестована ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» как испытательное оборудование согласно ГОСТ Р 8.568-97. Периодичность аттестации – 12 мес.

Принцип создания газовых смесей основан на динамическом смешении потока дозируемого газа и потока воздуха-разбавителя и заключается в следующем: пары бензола, образующиеся в испарителе, и потоки дозируемых газов поступают в смеситель, где происходит их смешение с воздухом требуемого расхода. Образовавшийся газовый поток с заданными значениями концентраций и расхода подаётся на проверяемое изделие.

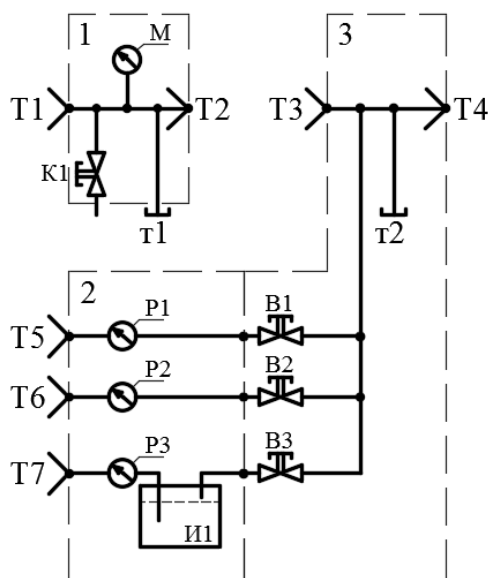


Рисунок. Пневматическая схема ГДУ

1 – Система регулирования и измерения расхода воздушной среды;

2 – Система регулирования расхода дозируемого газа и азота; 3 – Смеситель;

Т1 – точка подключения к компрессору; Т2 – точка подключения 1 к регулирующей арматуре испытываемого изделия; Т3 – точка подключения 2 к регулирующей арматуре испытываемого изделия; Т4 – точка подключения к блокам очистки испытываемого изделия;

Т5, Т6 – точка подключения к баллонам с газовой смесью; Т7 – точка подключения 2 к баллону с азотом;

К1 – кран сброса избыточного давления; М – счетчик сжатого воздуха;

т1 – точка подключения специального измерительного оборудования; т2 – точка для отбора пробы при контроле создаваемой концентраций;

В1...В3 – вентиль отсечения потока; Р1..Р3 – ротаметр;

И1 – испаритель с бензолом термостатированный

Для создания паров бензола используют испаритель, помещённый в термостат, принцип действия которого основан на испарении жидкой фазы и зависит от расхода пропускаемого через него азота заданной температуры.

Для создания концентраций неорганических примесей используют баллоны с заданной концентрацией исходных веществ.

В состав ГДУ входят:

– система регулирования и измерения расхода воздушной среды;

- система регулировки расхода дозируемого газа и азота;
- смеситель.

Таблица 1 – Перечень средств измерения и расходных материалов ГДУ

Номер поз.	Наименование параметра	Основные технические характеристики
1	Счетчик сжатого воздуха Testo 6442	Диапазон измерений: от 0,75 до 225 м ³ /ч; Погрешность: ± 3 % от изм. зн. $\pm 0,3$ % от конечного значения; Рабочая температура: от 0 °С до плюс 60 °С.
2	Измеритель параметров микроклимата Метеоскоп-М	Диапазон измерения (погрешность): Температура воздуха в помещении: от минус 10 °С до плюс 50 °С ($\pm 0,2$ °С); Относительная влажность в помещении: от 10 % до 98 % (± 3 %); Абсолютное давление в помещении: от 80 до 110 кПа (0,13 кПа)
3	Секундомер электронный «Интеграл С-01»	Дискретность отсчета времени: 0,01 сек; Суточный ход при температуре (25 $\pm$ 5) °С не более ± 1 с
4	Аспиратор «АМ-5М»	Диапазон измерений: от 95 до 105 см ³ ; Объем прокачиваемого воздуха за один рабочий ход: 100 см ³ ; Погрешность: ± 5 см ³
5	Трубки индикаторные С-2-ТИ-НСI-0,15	Диапазон измерений: от 2 до 150 мг/м ³ ; Погрешность: ± 25 %
6	Трубки индикаторные ТИ-(ИК-К) мод. ТИ-(NO ₂ -0,05)	Диапазон измерений: от 5 до 50 мг/м ³ ; Погрешность: ± 25 %
7	Трубки индикаторные С-2-ТИ-С ₆ H ₆ -1,5	Диапазон измерений: от 5 до 1500 мг/м ³ и от 0 до 150 мг/м ³ ; Погрешность: ± 25 %
8	Трубки индикаторные С-2-ТИ-НF-20	Диапазон измерений: от 0,5 до 20 мг/м ³ ; Погрешность: ± 25 %
9	Трубки индикаторные С-2-ТИ-НСN-10	Диапазон измерений: от 0,2 до 10 мг/м ³ ; Погрешность: ± 25 %
10	ПГС [ГСО 10547-2014, 2 разряд]: фтористый водород [HF] (0,5 %) + азот [N ₂] (ост.) (об. доля), 40 дм ³	Допуск на приготовление: [HF] – 7 % отн.; Погрешность аттестации: [HF] – 3 % отн.; Р _{изб.} ~ 95 кгс/см ²
11	ПГС [ГСО 10547-2014, 2 разряд]: диоксид азота [NO ₂] (1 %) + азот [N ₂] (ост.) (мол. доля), 40 дм ³	Допуск на приготовление: [NO ₂] – 7 % отн.; Погрешность аттестации: [NO ₂] – 3 % отн.; Р _{изб.} ~ 63 кгс/см ²
12	ПГС [ГСО 10547-2014, 2 разряд]: хлористый водород [HCl] (7 %) + азот [N ₂] (ост.) (об. доля), 40 дм ³	Допуск на приготовление: [HCl] – 7 % отн.; Погрешность аттестации: [HCl] – 2,5 % отн.; Р _{изб.} ~ 95 кгс/см ²
13	ПГС [ГСО 10376-2013, 2 разряд]: цианистый водород [HCN] (1 %) + азот [N ₂] (ост.) (об. доля), 40 дм ³	Допуск на приготовление: [HCN] – 10 % отн.; Погрешность аттестации: [HCN] – 3 % отн.; Р _{изб.} ~ 55 кгс/см ²
14	Бензол С ₆ H ₆ химически чистый	По ГОСТ 5955-75
15	LASAL (ЛАЗАЛ) 2001: 99,999 % азот [N ₂], 50 л, 200 кгс/см ²	–

Подача воздуха осуществляется путём компрессорного сжатия окружающего воздуха и обеспечивается подключением ГДУ к компрессору (блоку компрессоров), не входящему в

состав ГДУ, с производительностью не менее 230 м³/ч и выходным давлением не менее 0,3 МПа.

Система регулировки и измерения расхода газовой смеси предназначена для регулировки нормализованного расхода воздушной среды (воздуха-разбавителя) посредством регулируемого крана сброса избыточного давления, а также контроля и поддержания его требуемого значения при проведении испытаний.

Таблица 2 – Параметры создаваемых ГДУ воздушных сред и газовых смесей

Номер ВС/ГС	Наименование воздушной среды (газовой смеси)	Значение (диапазон значений)	Диапазон допустимого отклонения от заданного значения	Диапазон допустимого относительного изменения параметров воздушной среды за 2 часа работы
1	Поток ВС заданного нормализованного расхода, м ³ /ч	от 10 до 220	±10 %	±5 %
	Поток бинарной ГС нормализованного расхода (200 ±20) м ³ /ч с концентрацией компонента:			
2	диоксид азота, мг/м ³	20	±40 %	±20 %
3	бензол, мг/м ³	170	±40 %	±20 %
4	хлористый водород, мг/м ³	50	±40 %	±20 %
5	фтористый водород, мг/м ³	2	±40 %	±20 %
6	цианистый водород, мг/м ³	5	±40 %	±20 %
7	оксид углерода, мг/м ³	1400	±40 %	±20 %
8	оксид углерода, мг/м ³	7200	±40 %	±20 %
9	оксид углерода, мг/м ³	15000	±40 %	±20 %
	Поток бинарной ГС нормализованного расхода (100 ±10) м ³ /ч с концентрацией компонента:			
10	оксид углерода, мг/м ³	1400	±40 %	±20 %
11	оксид углерода, мг/м ³	7200	±40 %	±20 %
12	оксид углерода, мг/м ³	15000	±40 %	±20 %
13	диоксид азота, мг/м ³	20	±40 %	±20 %
14	бензол, мг/м ³	170	±40 %	±20 %
	Поток бинарной ГС нормализованного расхода (50 ±5) м ³ /ч с концентрацией компонента:			
15	оксид углерода, мг/м ³	1400	±40 %	±20 %
16	оксид углерода, мг/м ³	7200	±40 %	±20 %
17	оксид углерода, мг/м ³	15000	±40 %	±20 %

Система регулировки расхода дозируемого газа и азота предназначена для регулировки расходов дозируемых газов, а также азота в испарителе бензола посредством газовых

редукторов и ротаметров, а также контроля и поддержания заданного уровня расхода при проведении испытаний.

Смеситель предназначен для смешения дозируемых газов, потока бензола и воздуха разбавителя для получения потока с заданными концентрациями неорганических и органических веществ, а также для отбора пробы бинарной газовой смеси для определения текущей концентрации компонента.

Пневматическая схема ГДУ приведена на рисунке. Перечень средств измерения и расходных материалов, входящих в ГДУ и используемых при ее эксплуатации, приведён в таблице 1.

ГДУ позволяет создавать потоки воздушных (ВС) и газовых сред (ГС) с параметрами, указанными в таблице 2.

Порядок создания потока ВС заданного нормализованного расхода:

- 1) Подключить к системе регулировки и измерения расхода воздушной среды испытуемое изделие и компрессор.
- 2) Убедиться, что кран сброса избыточного давления открыт. Запустить компрессор.
- 3) Установить требуемый расход ВС регулировкой положения ручки сброса избыточного давления.
- 4) Контролировать и поддерживать показания расхода ВС в течение всего времени проверки.

Порядок создания бинарной ГС с заданными значениями массовой концентрации неорганических и органических компонентов:

- 1) Подключить к ГДУ испытуемое изделие и компрессор.
- 2) Убедиться, что кран сброса избыточного давления открыт. Запустить блок компрессоров.
- 3) Установить требуемый расход ВС регулировкой положения ручки сброса избыточного давления. Включить термостатирование испарителя с бензолом (только для формирования соответствующей ГС).
- 4) Осуществить подачу *i*-го ВХВ в смеситель с необходимым расчётным расходом.
- 5) Проверить значение входной концентрации компонента однократным измерением индикаторной трубкой. В случае отклонения полученного значения от номинального более чем на 40 % пропорционально изменить расход дозируемого газа.
- 6) Повторить п. 5 до достижения показаний однократного измерения в допустимом интервале. Повторить измерение входной концентрации не менее двух раз, зафиксировать среднее значение не менее трёх измерений.
- 7) Зафиксировать показания ротаметра и (или) регулятора расхода.
- 8) Контролировать и поддерживать показания ротаметра и (или) регулятора расхода, а также расхода ВС в течение всего времени проверки.

Библиография

1. Установка газодинамическая АСДЕ.441372.001 ТО: Техническое описание. – СПб.: АО «АСМ», 2018.–13 с.
2. Узел очистки воздуха герметичный АСДЕ.061438.001 ТУ: Технические условия. – СПб.: АО «АСМ», 2019.–67 с.

УДК 536.242

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ ТЕПЛООТДАЧИ РЯДОВ ТРУБЧАТЫХ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЕЙ В СРЕДСТВАХ НАГРЕВА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Зайцева В.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru, **Кича М.А.**, младший научный сотрудник, e-mail: rulmaks@bk.ru, **Маловик Д.С.**, младший научный сотрудник, e-mail: dimamalovik@gmail.com, **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, e-mail: vamih60@yandex.ru – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия», **Кича Е.И.**, специалист, e-mail: vereshaginakate@gmail.com – ООО НПО «Гидротехпроект», **Бородин М.А.**, генеральный директор, e-mail: korneva2482@mail.ru – ООО «Поморье-СПб», **Авакян А.С.**, инженер-проектировщик, e-mail: avakyansasha@gmail.com – ООО «ГиТи Спэйс»

Аннотация. В статье приведены результаты экспериментального определения (оценки) коэффициентов теплоотдачи (конвективного теплообмена) рядов ТЭН в коридорных пучках при проведении испытаний средств нагрева воздуха. Показано достоверное отличие их соотношений с распространенными данными. Приведенные в статье данные могут быть также использованы для уточнения критериальных уравнений, используемых для расчета коэффициентов теплоотдачи.

Ключевые слова: средства нагрева воздуха, коэффициент теплоотдачи, коэффициент конвективного теплообмена, шахматные пучки, коридорные пучки, соотношение коэффициентов в рядах.

EXPERIMENTAL DATA ON THE HEAT TRANSFER COEFFICIENTS OF ROWS TUBULAR ELECTRIC HEATERS IN AIR HEATING ENVIRONMENT

Zaitseva V.V., Kicha M.A., Malovik D.S., Mikhailenko V.S., Kicha E.I., Borodina M.A., Avakian A.S.

Annotation. The article presents the results of experimental determination (evaluation) of the heat transfer coefficients (convective heat transfer) of a rows heating element in corridor beams during tests of air heating means. A significant difference between their ratios with distributed data is shown. The data presented in the article can also be used to clarify the criteria equations, used to calculate the heat transfer coefficients.

Keywords: air heating means, heat transfer coefficient, convective heat transfer coefficient, bank of staggered pipes, corridor beams, ratio of coefficients in rows.

Предприятия, производящие трубчатые электронагреватели (ТЭН), а также их дистрибьюторы, несмотря на качественную рекламу своих услуг по подбору оборудования, как правило, не имеют в штате специалистов, способных произвести расчет количественного и качественного набора ТЭН, обеспечивающего необходимую температуру флюида на режимах, предусмотренных конструкторской документацией. Таким образом, данная задача полностью возлагается на конструкторские бюро, разрабатывающие изделие в целом.

Наиболее точный расчет нагрева флюида и параметров ТЭН, при которых он происходит в установившемся режиме, позволяет обеспечить безопасное применение ТЭН, а

также наименьшие массогабаритные параметры изделия при выполнении им заданных функций.

Основным параметром, определяющим нагрев флюида и параметры ТЭН, является коэффициент теплоотдачи (конвективного теплообмена) ряда ТЭН. Для его расчета в литературе [1-5] широко используются критериальные уравнения, а также приводятся данные по соотношению средних коэффициентов теплоотдачи рядов ТЭН:

$$a_1 = 0,6 \cdot a_3, \quad (1)$$

где a_1 – средний коэффициент теплоотдачи для труб 1-го ряда по направлению потока в коридорных и шахматных пучках;

a_3 – средний коэффициент теплоотдачи для труб 3-го ряда по направлению потока в коридорных и шахматных пучках.

$$a_{21} = 0,9 \cdot a_{31}, \quad (2)$$

где a_{21} – средний коэффициент теплоотдачи для труб 2-го ряда по направлению потока в коридорных пучках;

a_{31} – средний коэффициент теплоотдачи для труб 3-го ряда по направлению потока в коридорных пучках.

$$a_{22} = 0,7 \cdot a_{32}, \quad (3)$$

где a_{22} – средний коэффициент теплоотдачи для труб 2-го ряда по направлению потока в шахматных пучках;

a_{32} – средний коэффициент теплоотдачи для труб 3-го ряда по направлению потока в шахматных пучках.

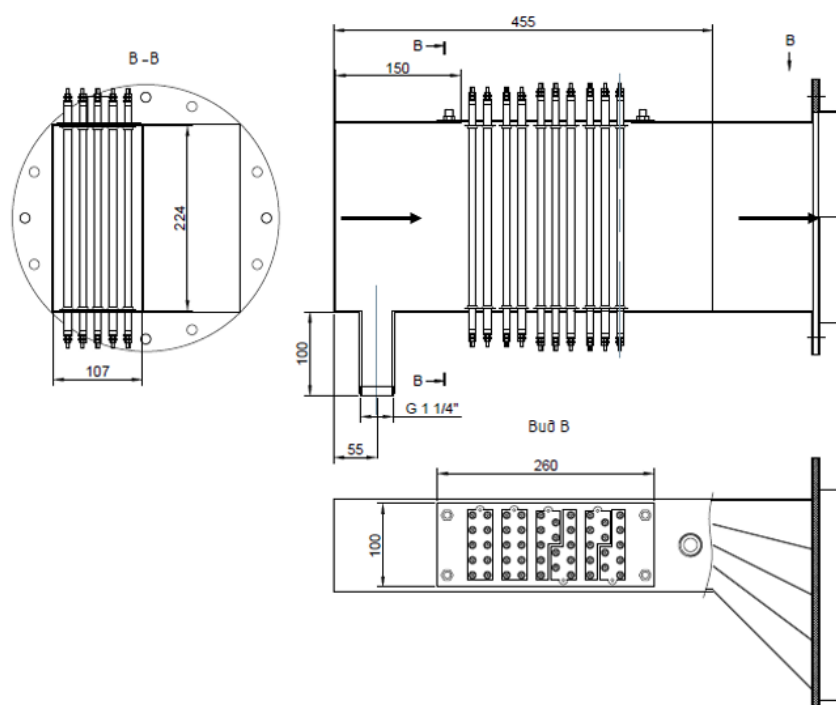


Рисунок 1. Устройство установки при проведении испытаний (направление флюида на основном виде слева направо)

Формулы 1-3 в ряде случаев требуют увеличения площади теплообмена на первых рядах ТЭН и/или проверку 1-го и 2-го рядов на перегрев. Однако данные формулы не соответствуют действительности, что экспериментально доказано в АО «АСМ» в 2016 г. при проведении соответствующих опытно-конструкторских испытаний макета герметичного узла очистки воздуха [6].

Задачи, решаемые экспериментом, предусматривали определение температуры поверхности рядов ТЭН в установившемся режиме нагрева воздуха в зависимости от производительности изделия по воздуху.

Эксперимент производился в трубе поперечного сечения 107х224 мм (рисунок 1) с установленными блоками ТЭН вначале с коридорными (рисунок 2а), а затем шахматными (рисунок 2б) пучками ТЭН при объемном расходе флюида (воздуха) от 40 до 220 м³/ч (погрешность воспроизведения – не более ±15 %).

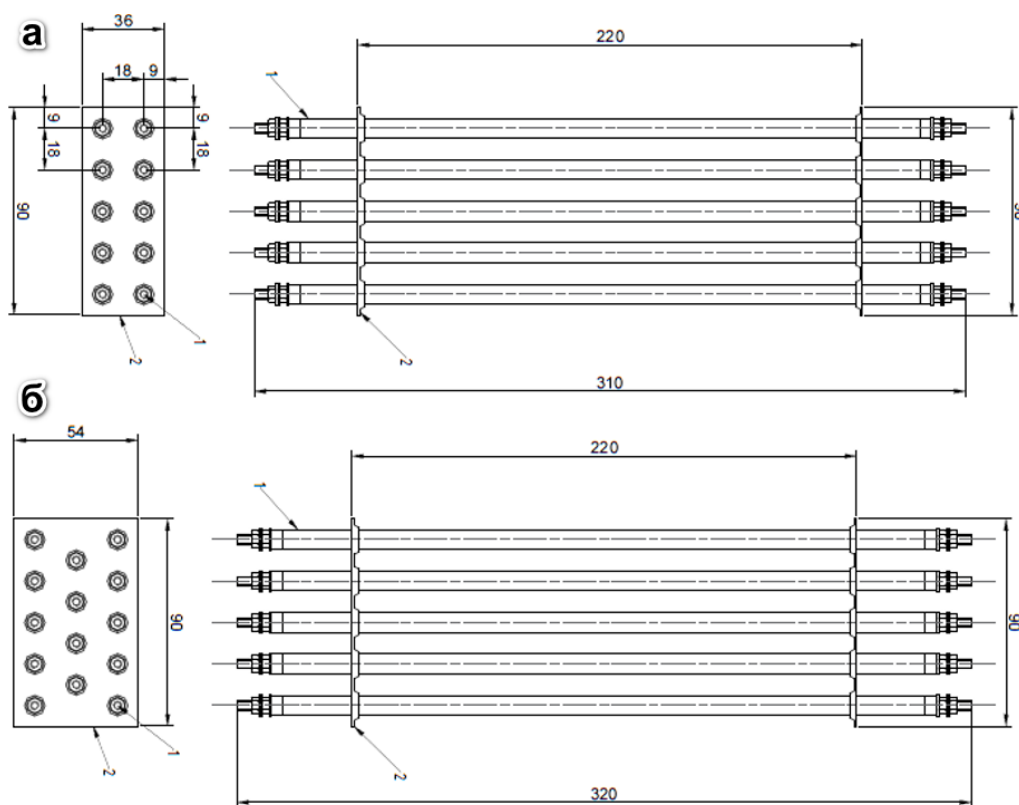


Рисунок 2. Параметры блоков ТЭН с коридорным (а) и шахматным (б) пучками
1 – ТЭН Т27А8,5/0,175N44 (для а) и ТЭН Т28А8,5/0,25N110 (для б)
по ГОСТ 13268-88; 2 – крепежная пластина

Таблица 1 – Результаты испытаний (экспериментальные данные)

Обозначение параметра	Значение параметра для эксперимента										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T_{11}	102	155	215	278	96	152	217	284	103	169	236
T_{12}	119	181	251	320	111	176	250	321	117	193	267
T_{13}	131	215	297	376	123	205	295	376	130	222	307
T_{14}	136	202	291	369	129	199	281	358	133	217	300
T_{17}	196	298	405	500	178	280	385	475	182	294	390
T_{18}	200	306	410	503	180	284	389	479	183	295	388
T_{κ}	68	98	145	181	79	118	158	192	77	127	186
$T_{\text{н}}$	24,0				20,7				20,4		
Q	100				55				40		
Примечания:											
1. Обозначение параметра: T_{1i} – температура поверхности i -го ряда ТЭН, °С; Q – объемный расход флюида, м³/ч $T_{\text{н}}$ – температура флюида начальная (перед первым рядом ТЭН), °С; T_{κ} – температура флюида конечная (за последним рядом ТЭН), °С; i – номер ряда ТЭН по направлению потока флюида.											
2. Температура поверхности i -го ряда ТЭН определялась посередине центрального ТЭН в ряде со стороны противоположной набегающему потоку флюида прямым измерением бескорпусной термопарой.											

Продолжение таблицы 1

Обозначение параметра	Значение параметра для эксперимента										
	12	13	14	15	16	17	18	19			
T_{11}	116	177	236	308	109	168	228	290			
T_{12}	137	209	277	361	130	199	266	340			
T_{13}	155	251	241	435	151	235	325	413			
T_{14}	175	260	348	457	153	242	316	415			
T_{17}	245	363	462	584	229	348	452	476			
T_{18}	262	387	497	618	241	366	476	582			
T_k	76	110	151	194	78	110	140	187			
T_n	22,7				22,9						
Q	220				170						

При испытаниях каждый ТЭН в блоке находился под номинальным напряжением. Подача и снятие напряжения питания производилось в режиме ПИД-управления программным логическим контроллером. Результаты испытаний фиксировались при установившейся температуре флюида за последним рядом ТЭН и представлены

в таблице 1 (графическое отображение отдельных результатов приведено на рисунке 3 и рисунке 4). Результаты обработки экспериментальных данных приведены в таблице 2.

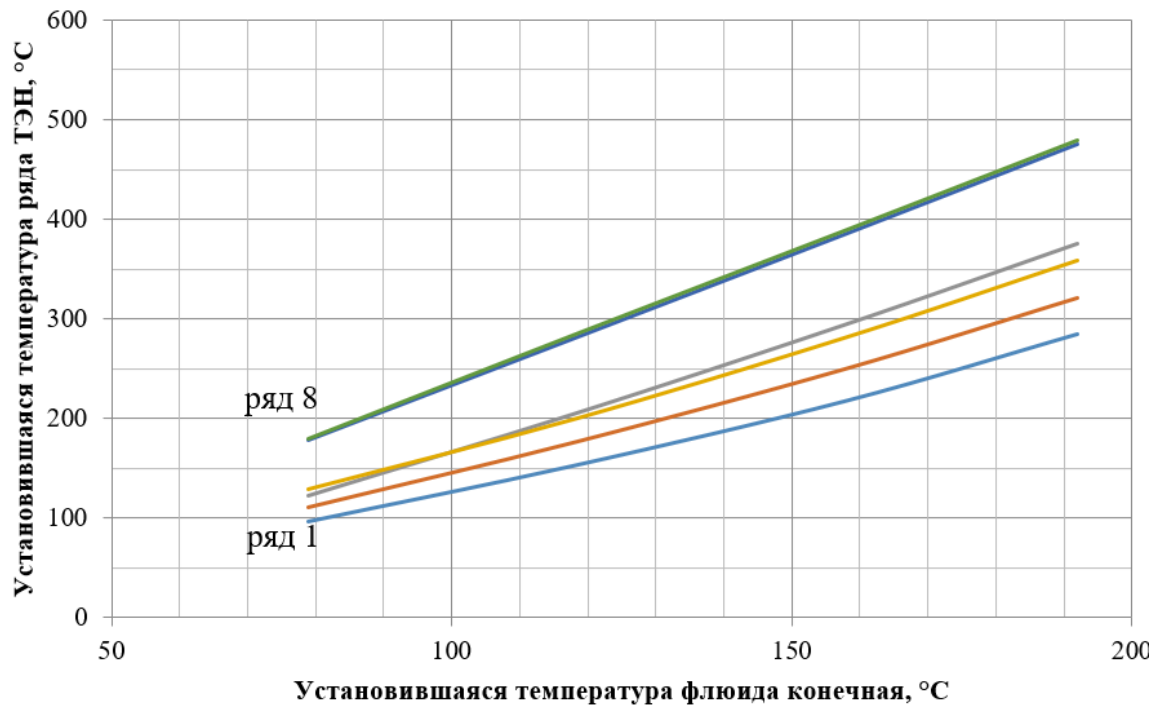


Рисунок 3. Результаты испытаний для экспериментов №№ 5-8
(экспериментальные данные)

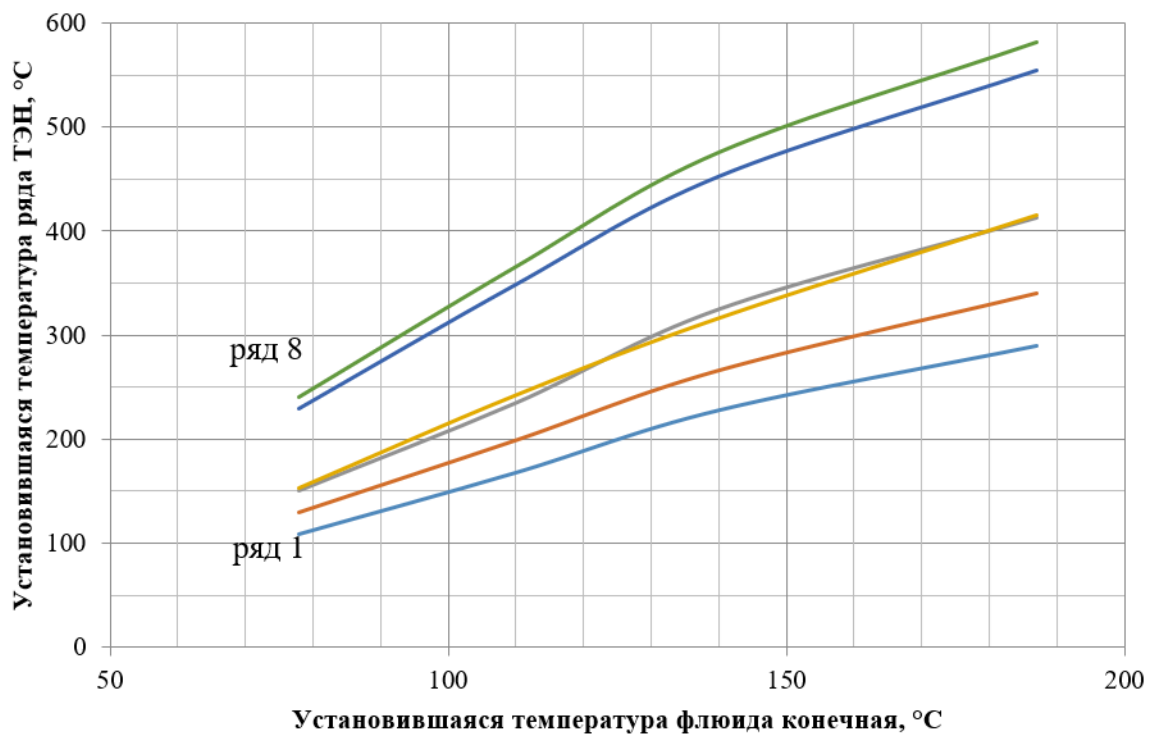


Рисунок 4. Результаты испытаний для экспериментов №№ 16-19
(экспериментальные данные)

Таблица 2 – Результаты обработки экспериментальных данных

Обозначение параметра	Значение параметра для эксперимента										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a_1	389	232	160	120	376	228	157	119	370	203	139
K_1	1,302	1,223	1,246	1,209	1,246	1,174	1,221	1,193	1,198	1,231	1,234
a_2	331	201	140	107	326	200	139	107	331	179	124
K_2	1,108	1,059	1,094	1,083	1,080	1,032	1,080	1,074	1,073	1,088	1,098
a_3	303	169	120	93	302	170	120	93	303	156	108
K_3	1,014	0,891	0,935	0,937	1,001	0,879	0,930	0,933	0,982	0,949	0,957
a_4	299	190	128	99	302	194	129	99	309	165	113
K_4	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
a_7	292	185	138	111	303	194	141	113	333	177	126
a_8	294	186	142	116	309	197	146	118	349	181	130
Примечания: 1. Обозначение параметра: a_i – средний коэффициент теплоотдачи i -го ряда ТЭН, Вт/(м ² ·°C); K_i – отношение a_i / a_4 .											

Продолжение таблицы 2

Обозначение параметра	Значение параметра для эксперимента									$\bar{K}$	ΔK
	12	13	14	15	16	17	18	19			
a_1	326	197	143	107	354	210	148	114			
K_1	1,501	1,406	1,384	1,382	1,361	1,369	1,293	1,323		1,3	0,1
a_2	276	169	124	94	296	180	130	100			
K_2	1,271	1,208	1,208	1,213	1,138	1,172	1,133	1,161		1,1	0,0
a_3	245	141	102	79	254	153	107	83			
K_3	1,128	1,008	0,987	1,021	0,978	0,999	0,932	0,967		1,0	0,0
a_4	217	140	103	77	260	153	115	86			
K_4	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		1,0	0,0
a_7	223	147	115	93	245	156	118	98			
a_8	211	141	111	90	238	151	115	96			
Примечания: 1. Обозначение параметра: $\bar{K}$ – математическое ожидание K_i , округленное до двух значащих цифр; ΔK – случайная погрешность, определенная как $3\sigma/\sqrt{19}$, округленная до одного знака после запятой (где 19 – количество экспериментов).											

Коэффициент теплоотдачи (конвективного теплообмена) i -го ряда ТЭН определялся по формуле

$$a_i = \frac{N_i}{S_i \cdot (T_{1i} - T_{CPi})}, \quad (4)$$

где a_i – средний коэффициент теплоотдачи i -го ряда ТЭН, Вт/(м²·°C);
 N_i – мощность i -го ряда ТЭН, Вт;
 S_i – активная площадь поверхности i -го ряда ТЭН, м²;
 T_{1i} – температура поверхности i -го ряда ТЭН, °C;
 T_{CPi} – средняя температура флюида на i -м ряде ТЭН, °C.

Средняя температура флюида на первом ряде ТЭН определялась по формуле

$$T_{CP1} = \frac{N_1 \cdot (T_K - T_H)}{2 \cdot \sum_{i=1}^n N_i} + T_H, \quad (5)$$

где T_{CP1} – средняя температура флюида на первом ряде ТЭН, °C;
 N_1 – мощность первого ряда ТЭН, 875 Вт;
 T_K – температура флюида конечная (за последним рядом ТЭН), °C;
 T_H – температура флюида начальная (перед первым рядом ТЭН), °C;
 $\sum_{i=1}^n N_i$ – суммарная мощность 10-ти рядов ТЭН, 10500 Вт;
 n – суммарное количество рядов ТЭН, 10 шт.

Средняя температура флюида на i -м ряде ТЭН определялась по формуле

$$T_{CPi} = \frac{(N_i + N_{i-1}) \cdot (T_K - T_H)}{2 \cdot \sum_{i=1}^n N_i} + T_{CP(i-1)}, \quad (6)$$

где $T_{CP(i-1)}$ – средняя температура флюида на предыдущем ряде ТЭН, °C;
 N_{i-1} – мощность предыдущего ряда ТЭН, Вт.

Таким образом, на основании изложенных результатов, формулы 1 и 2 в отношении коридорных пучков достоверно можно привести к виду

$$a_1 = (1,3 \pm 0,1) \cdot a_3, \quad (7)$$

где a_1 – средний коэффициент теплоотдачи для труб 1-го ряда по направлению потока в коридорных пучках;
 a_3 – средний коэффициент теплоотдачи для труб 3-го ряда по направлению потока в коридорных пучках.

$$a_2 = 1,1 \cdot a_3, \quad (8)$$

где a_2 – средний коэффициент теплоотдачи для труб 2-го ряда по направлению потока в коридорных пучках.

Заключение

Приведенные в статье результаты носят оценочный характер, однако они достаточны для демонстрации грубого несовершенства распространенных методов расчета коэффициентов теплоотдачи как для коридорных пучков труб, так и, предположительно, для шахматных пучков труб.

Результаты могут быть учтены при проектировании средств нагрева воздуха и программных продуктов, необходимых для расчета параметров флюида и трубчатых нагревателей.

Библиография

1. Бухмиров В.В. Расчет коэффициента конвективной теплоотдачи (основные критериальные уравнения): Методические указания к выполнению практических и лабораторных занятий. – Иваново: Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, 2007.–39 с.
2. Воскресенский В.Ю., Мороз Т.Г., Фадеев В.В. Теплотехника: Учебно-практическое пособие. – М.: Московский государственный университет технологий и управления, 2004. –80 с.: ил.
3. Поперечное обтекание пучка труб [Электронный ресурс] – URL: <http://www.poisk-ru/ru/s18118t10.html>
4. Теплоотдача при поперечном омывании пучка труб [Электронный ресурс] – URL: <http://www.infopedia.su/9xfe79.html>
5. Теплообмен при поперечном обтекании пучка труб [Электронный ресурс] – URL: <http://www.helpiks.org/5-1967.html>
6. Проведение испытаний макета герметичного узла очистки воздуха: Технический отчет / Отв. исп. Кича М.А. – СПб.: АО «АСМ», 2016.–129 с.

УДК 543.27

МЕТОДЫ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ: КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Зайцева В.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru; **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, **Кича М.А.**, младший научный сотрудник – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия»

Аннотация. В статье кратко рассмотрены методы лазерной спектроскопии, разнообразие источников лазерного излучения, описаны варианты практического приложения методов. Перечислены основные достоинства использования лазерных источников света в отношении традиционных и специальных аналитических методов. Наибольшее внимание уделено диодной лазерной атомной спектроскопии как одному из самых развитых направлений лазерной спектроскопии.

Ключевые слова: лазерная спектроскопия, диодные лазеры, абсорбционная спектроскопия, лазерные источники, модуляция.

LASER SPECTROSCOPY METHODS: A BRIEF CHARACTERISTIC AND APPLICATIONS

Zaitseva V.V., Mikhailenko V.S., Kicha M.A.

Annotation. The article briefly discusses the methods of laser spectroscopy, a variety of laser radiation sources, describes the options for the practical application of the methods. It lists the main advantages of using laser light sources in relation to traditional and special analytical methods. Most attention is paid to diode laser atomic absorption spectroscopy as one of the most developed areas of laser spectroscopy.

Keywords: laser spectroscopy, diode lasers, absorption spectroscopy, laser sources, modulation.

Лазерная спектроскопия (ЛС) – раздел оптической спектроскопии, методы которой основаны на использовании лазерного излучения. В качестве источника излучения в ЛС применяются не только настоящие лазеры, но и оптические параметрические генераторы или выходы других устройств нелинейного преобразования частоты, такие как умножители частоты или смесители частот [1].

Лазеры – источники когерентного света, чем объясняется малая ширина линий – в крайних случаях прецизионной спектроскопии используются субгерцевые ширины линий. Это свойство обеспечивает не только высокое разрешение, но и чувствительность.

Пространственная когерентность лазерного света обычно очень высока, что можно использовать в многопроходных газовых ячейках [2].

Длины волн лазеров можно настраивать (перестраиваемые лазеры), таким образом, становится доступным высокочастотное сканирование оптических переходов. Быстрая настройка лазеров со свипированием по длине волны полезна для быстрого получения спектров.

Импульсные лазеры способны обеспечивать высокую оптическую мощность. Это актуально, например, для спектроскопии лазерного пробоя (LIBS). Сверхбыстрые лазеры генерируют ультракороткие импульсы, которые позволяют, например, проводить разрешенные по времени спектроскопические измерения с высоким временным разрешением.

С теоретическими основами лазерной спектроскопии можно ознакомиться в монографии [3].

По сравнению с традиционными методами, в которых применяются широкополосные некогерентные источники, ЛС обладает рядом преимуществ [4]:

- увеличение чувствительности за счет высокой интенсивности излучения (разрабатываются методы регистрации отдельных атомов и молекул), снижение шумов приемника и фона;

- возможность проведения измерений на больших расстояниях, дистанционно за счет пространственной когерентности;

- увеличение пространственного разрешения за счет фокусировки излучения в малый объем размером порядка длины волны, успешно применяющееся в локальном эмиссионном анализе;

- возможность измерения истинной формы спектральных линий для лазеров с перестраиваемой частотой. Для методов нелинейной ЛС становится возможным изучение структуры спектральных линий, скрытой доплеровским уширением;

- возможность увеличения длины пути через образец за счет малой расходимости лазерного пучка;

- использование сверхкоротких лазерных импульсов дает возможность изучать процессы релаксации и другие физико-химические процессы короткоживущих состояний, а также элементарные химические и биологические превращения;

- отсутствие необходимости использования диспергирующих устройств;

- простота калибровки лазерного излучения;

- открывается возможность избирательного возбуждения частиц в определенные энергетические состояния.

С точки зрения методов регистрации ЛС использует как традиционные: абсорбционный, флуоресцентный, так и специально разработанные методы: оптоакустический, оптогальванический и фотоионизационный. Благодаря использованию лазеров стало возможным в режиме реального времени регистрировать методом спектроскопии комбинационного рассеяния спектры разреженных газов [5].

Разработка новых методов ЛС связана с нелинейными процессами, возникающими в веществе под действием излучения высокой интенсивности. Нелинейная ЛС широко используется для анализа газовых и конденсированных сред. Из специальных методов можно отметить спектроскопию замороженных в матрицах молекул при температуре жидкого гелия, ЛС атомов, охлажденных в ловушках. Подробнее о методах ЛС будет сказано ниже.

Из-за чрезвычайно широкого диапазона методов лазерной спектроскопии существует также широкий спектр различных лазерных источников.

Действие используемых в настоящее время лазеров покрывает область частот от дальней ИК- до дальней УФ-области, есть примеры источников, работающих в терагерцевой области. Перспективными считаются лазеры с синхронизацией мод, перестраиваемые по частоте лазеры на красителях, полупроводниковые (диодные) лазеры.

Небольшие одночастотные лазерные диоды могут использоваться как дешевые и компактные источники с перестраиваемой длиной волны. Более совершенные схемы включают внешний лазерный резонатор, содержащий селективные по длине волны оптические элементы.

Некоторые широкополосные перестраиваемые твердотельные лазеры, такие как титан-сапфировые, лазеры на селениде хрома цинка и сульфидные лазеры ($\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$), лазеры на основе $\text{Cr}^{4+}:\text{MgSiO}_4$ (форстерит) и волоконные лазеры, допированные эрбием, могут охватывать диапазоны длин волн от десятков до сотен нанометров и часто также обеспечивают значительную выходную мощность и низкий уровень шума лазера. В некоторых случаях полезна операция Q-переключения с генерацией наносекундных импульсов; примерами являются спектроскопия лазерного пробоя и метод лазерного радара LIDAR (обнаружения и определения дальности с помощью света).

В спектроскопии комбинационного рассеяния важна минимальная ширина линии, здесь используются твердотельные лазеры с фиксированной длиной волны и относительно высокой мощностью.

Среднее ИК- и терагерцевое излучение можно генерировать с помощью квантовых каскадных лазеров, часто обладающих лучшими характеристиками, чем их предшественники – лазеры на основе солей свинца. С такими источниками становятся доступными очень широкие диапазоны длин волн.

Лазеры с синхронизацией мод чаще всего представляют собой твердотельные лазеры, использующиеся для генерации частотных гребенок с высоко стабилизированными оптическими частотами.

Лазеры на красителях могут работать в широком диапазоне длин волн, особенно в видимой области, ближнем УФ- и ИК-диапазонах.

Также для получения широкополосного спектра в сочетании с высокой пространственной когерентностью и значительной оптической мощностью используются оптические параметрические генераторы и генерация суперконтинуума.

Лазерная абсорбционная спектроскопия подразумевает наличие настраиваемого лазера с узкой шириной линии (часто это одночастотный лазер), который настраивается на определенный диапазон длин волн, а поглощение света в образце (уменьшение оптической мощности зондирующего луча) измеряется как функция этой длины волны. Благодаря узкому диапазону испускаемых длин волн и непревзойденной стабильности диодные лазерные источники могут плодотворно применяться в атомной спектроскопии, представляющую собой отдельный метод диодной лазерной атомной спектроскопии (DLAAS). За прошедший период в области DLAAS достигнут значительный прогресс как в отношении экспериментальных усовершенствований метода, так и его приложений. Из экспериментальных наработок стоит отметить стабилизацию длины волны, преобразование частоты с повышением частоты, расширение характеристик настройки, использование внешнего резонатора [6].

Действие диодных (или полупроводниковых) лазеров впервые было продемонстрировано исследователями General Electric (GE) и корпорацией IBM в 1962 г. Устройства представляли собой импульсные GaAs лазеры, действующие при криогенных температурах и высоких плотностях тока, поэтому не имели широкого применения. В 1970 г. одновременно в СССР и в лаборатории Bell разработаны непрерывные диодные лазеры, работающие при комнатной температуре. История создания и развития диодных лазеров тесно связана с именем выдающегося российского ученого, лауреата Нобелевской премии, Жореса Ивановича Алфёрова [7, 8].

Диодные лазеры – полупроводниковые устройства, которые обладают электрическими свойствами диода. Прохождение электрического тока через диод вызывает рекомбинацию носителей тока (электронов и дырок) на стыке областей с различным легированием. Рекомбинация высвобождает энергию в форме света в некоторых специальных полупроводниках.

Диодные лазеры по структуре похожи на светоизлучающие диоды (LED) и при небольших токах они действуют как LEDs, давая некогерентное спонтанное излучение. Два ключевых отличия диодных лазеров от LED – присутствие оптической обратной связи и наличие условий для инверсии заселенности. Серийно выпускаемый одиночный лазерный диод обычно имеет двойную гетероструктуру с полосковой геометрией. Специальный тип многообещающих диодных лазеров для спектрального применения – лазер поверхностного излучения с вертикальным резонатором (VCSEL). Такие лазеры характеризуются очень высокой стабильностью длины волны и узкой спектральной шириной полосы, также могут обладать очень низкими пороговыми токами (1мА или ниже). Главным их преимуществом является относительная простота широкополосной перестройки частоты излучения в пределах 100 см^{-1} .

Для DLAAS традиционными являются диодные лазеры на основе полупроводниковых твердых растворов A^4B^6 и A^3B^5 ($A^4 = \text{Ge, Sn, Pb}$; $B^6 = \text{S, Se, Te}$; $A^3 = \text{Al, Ga, In}$; $B^5 = \text{N, P, As, Sb}$) [9]. Однако для применения диодных лазеров для анализа в средней ИК-области требуется криоохлаждение. Разрабатываемые квантовые каскадные лазеры (QCL) решают проблему работы в ИК-диапазоне, однако перед разработчиками возникает задача подавления склонности к многомодовой генерации и относительно высоких уровней амплитудного и частотного шумов.

Наиболее востребованным для анализа газообразных смесей оказался метод настраиваемой диодной лазерной абсорбционной спектроскопии (TDLAS) в ИК-области для качественного и количественного определения различных соединений. TDLAS используется в комбинации с некоторыми схемами высокочастотной модуляции и стабилизации длины волны для улучшения чувствительности, соотношения сигнал-шум и стабильности.

Методы модуляции интенсивности или длины волны являются важными средствами улучшения соотношения сигнал/шум, а, следовательно, и аналитических характеристик DLAAS. Общий подход включает модуляцию длины волны (или интенсивности) лазерного света, пропускание света через зондируемый образец, анализ ослабленного сигнала детектора при частоте модуляции или некоторых гармониках этой частоты с помощью синхронизирующего усилителя. Это в значительной степени снижает шум от лазера или детектора за счет детектирования в области более высоких частот, где уровень шума ниже. В зависимости от рабочей моды возможно смещение базовой линии даже если она имеет наклон или некоторую кривизну. Все это значительно повышает чувствительность и селективность по сравнению с классическим методом измерения поглощения.

Хотя методы модуляции могут использоваться во многих лазерных спектроскопических устройствах, в DLAAS они особенно эффективны благодаря возможности модуляции тока инжекции. В последнее время наибольшее внимание было уделено развитию метода модулируемой по длине волны диодной лазерной атомной спектроскопии WM-DLAAS (wavelength modulation diode laser atomic absorption spectroscopy, DLAAS с модулированной длиной волны).

В точки зрения аналитического приложения хорошо зарекомендовало себя использование диодных лазеров в кольцевой резонаторной спектроскопии (cavity ringdown spectroscopy, CRDS), которая основана на измерении скорости поглощения, а не величины поглощения светового импульса. Преимуществами данного метода являются: нечувствительность к флуктуациям интенсивности источника света, а также чрезвычайно большие эффективные длины пути (до многих километров) для стабильных оптических резонаторов, что особенно полезно при анализе следовых количеств вещества и/или при измерениях на слабых переходах [10]. Для сверхчувствительных элементных измерений особенно перспективными оказались плазменные CRDS установки с ICP (inductively coupled plasma) или MIP (microwave induced plasma) в качестве источника атомизации и импульсным лазером в качестве источника света.

Диодные лазеры нашли применение и в других методах спектроскопии: флуоресцентной, ионизационной (резонансной ионизационной масс-спектрометрии RIMS, LEI), оптогальванической, а также в конструкции элемент-селективных детекторов для жидкостной и газовой хроматографии.

Метод, хорошо зарекомендовавший себя в анализе газообразных соединений и измерении слабых линий поглощения – внутрирезонаторная лазерная спектроскопия. Это метод ЛС, в котором исследуемое вещество помещают внутрь резонатора лазера с широкой спектральной полосой генерации. Поскольку характеристики системы зависят от интенсивности излучения, помещение исследуемого образца внутрь резонатора приводит к их значительному улучшению. Чувствительность метода обусловлена многократным прохождением лазерного излучения через поглощающую среду, помещенную внутрь резонатора (при этом длина поглощающего слоя достигает величины в несколько километров, происходит накопление эффектов), и максимальна для лазеров с непрерывным режимом генерации.

Характеристики поглощения не всегда непосредственно исследуются путем измерения поглощения, зависящего от длины волны. Вместо этого можно использовать более «тонкие эффекты», вызванные модуляцией (спектроскопия частотной модуляции), и обнаруживать звуковые волны, индуцированные лазерными импульсами, как, в упомянутом выше оптоакустическом методе. К его достоинствам можно отнести малый объем образца, высокую чувствительность, отсутствие необходимости непосредственного оптического детектирования, однако, метод чувствителен к внешним шумам и колебаниям температуры.

Заслуживает отдельного внимания еще одна активно развивающаяся ветвь лазерной спектроскопии – спектроскопия лазерного пробоя или лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (LIBS). Метод использует спектр плазмы лазерного пробоя (искры) для анализа твердых, жидких и газообразных образцов, а также взвешенных частиц и аэрозолей. Его преимуществами являются относительная простота экспериментальной базы и возможность выполнения удаленного элементного анализа за очень короткое время без необходимости предварительной обработки образцов.

Последние разработки в LIBS-анализе связаны с совершенствованием экспериментальных установок, внедрением мобильных двухимпульсных систем, разработкой эффективных методов машинного обучения, позволяющих получать информативные спектры и анализировать большой объем данных в реальном времени [11].

Первое упоминание метода датируется 1962 г., затем последовала публикация двух основополагающих работ, а уже через 2 года появляется статья о возможностях промышленного применения LIBS, что говорит о высокой практической ценности метода [11].

Описано применение LIBS в углеперерабатывающей, сталелитейной, атомной, пищевой, горнодобывающей промышленности для быстрого элементного трехмерного анализа геологических материалов, металлургии, анализе и контроле качества солнечных элементов, фармацевтической промышленности для анализа и контроля качества лекарственных препаратов, при строительстве для контроля качества бетонных конструкций, в перерабатывающей отрасли: для сортировки пластмассы, металлолома, анализа разряженных батарей, контроля процесса восстановления драгоценных металлов из электронных отходов.

Таким образом, анализ примеров промышленного применения LIBS показал широту использования метода, все чаще он применяется для on-line анализа материалов и on-line контроля производственных процессов.

Рассмотренные в статье виды ЛС не охватывают все известные методы, однако показывают разнообразие аппаратного решения и широту прикладных возможностей. С

момента появления ЛС стала активно развивающейся областью анализа. Из разных ветвей, пожалуй, только метод DLAAS можно считать сформировавшимся. В настоящее время он позволяет измерение концентраций ppт-уровня с широким динамическим диапазоном и высокой, в некоторых случаях изотопной, селективностью.

Библиография

1. RP Photonics Encyclopedia - Laser Spectroscopy [Электрон. ресурс]. URL: https://www.rp-photonics.com/laser_spectroscopy.html
2. Вологодская областная универсальная научная библиотека имени И. В. Бабушкина - Спектроскопия лазерная [Электрон. ресурс]. URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/105/169.htm>
3. Демтредер В. Современная лазерная спектроскопия. Издательский дом Интеллект: 2014. 1072 с.
4. Попов А.К. Лазерная спектроскопия, ограниченная доплеровским уширением // Соросовский образовательный журнал / 1998. № 3. С. 105-111.
5. <https://bigenic.ru/physics/text/2131818>
6. Galbács, G. A Review of Applications and Experimental Improvements Related to Diode Laser Atomic Spectroscopy // Applied Spectroscopy Reviews / 2006. Vol. 41. Pp. 259-303. DOI: 10.1080/05704920600620378.
7. <http://habr.com/ru/post/366715/>
8. Алферов Ж.И. Двойные гетероструктуры: концепция и применения в физике, электронике и технологии // Успехи физических наук / 2000. Т. 172. №9. С. 1068-1086. Нобелевские лекции по физике. [Электрон. ресурс]. URL: https://mipt.ru/upload/medialibrary/39c/alferov_r029d.pdf
9. Маругин А.В., Савикин А.П., Шарков В.В. Лазерная спектроскопия: учебное пособие – Нижний Новгород: Нижегородский университет, 2019. 85 с.
10. Berden, G., Peeters, R., and Meijer, G. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications // Int. Rev. Phys. Chem. / 2000. Vol. 19. Pp. 565–607.
11. Legnaioli, S. Campanella, B. Poggialini, F. Pagnotta, S. Harith, M.A. Abdel-Salam, Z.A. Palleschi. V. Industrial applications of laser-induced breakdown spectroscopy: a review // Anal.Methods / 2020. Vol. 12. Pp. 1014-1029. DOI: 10.1039/c9ay02728a

УДК 543.27

ПРИНЦИПЫ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Зайцева В.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail; viktoriapakalnis@mail.ru; **Михайленко В.С.**, научный сотрудник; **Кича М.А.**, младший научный сотрудник; НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «ВМА».

Аннотация. Статья посвящена описанию хемилюминесценции как метода химического анализа. Рассмотрены основы процесса, методы детектирования хемилюминесцентного излучения, аппаратное оформление, основные достоинства и недостатки метода, а также области его применения.

Ключевые слова: хемилюминесценция, возбужденное синглетное состояние, излучение, проточно-инжекционный анализ.

FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF CHEMILUMINESCENCE ANALYSIS

Zaitseva V.V., Mikhailenko V.S.

Annotation. The article describes chemiluminescence as chemical analytical method. The nature of chemiluminescence, methods of chemiluminescence detection, instrumentation, main advantages and disadvantages of this type of analysis and its recent applications are of interest.

Key words: chemiluminescence, singlet excited state, light emission, flow injection analysis.

Люминесценция – излучение, испускаемое молекулой или атомом при переходе из возбужденного электронного состояния в основное. В соответствии с источником возбуждения люминесценцию классифицируют на:

- фотолюминесценцию (флуоресценцию и фосфоресценцию), если источник возбуждения – энергия поглощенного света;
- хемилюминесценцию, если источник возбуждения – энергия химической реакции;
- биолюминесценцию, если источник возбуждения – энергия биокаталитической реакции.

Хемилюминесцентный анализ – метод химического анализа, основанный на измерении светового потока хемилюминесценции. Хемилюминесценцию (X) можно наблюдать для твердо-, жидко- и газофазных реакций.

Метод используется для количественного анализа образцов окружающей среды, пищи, напитков, клинических исследований. Количественные определения основаны на корреляции между скоростью реакции, по которой проводят определение (индикаторная реакция) и интенсивностью X. Таким образом, метод X анализа относится к кинетическим методам анализа и его удобно применять в проточных системах. Скорость индикаторной реакции зависит от концентрации реагентов, концентрации катализатора или ингибитора, ионов водорода и т.д., поэтому с помощью хемилюминесцентного анализа можно определять широкий круг соединений. Помимо часто используемых в индикаторной реакции люминесцирующих органических веществ (люминол, люцигенин, лофин), можно определять окислители (H_2O_2 , O_3 , O_2 , гипохлориты, персульфаты и т.п.), ионы металлов (катализаторы

индикаторных реакций), ингибиторы (ароматические соединения с OH- и NH₂-группами, галоген-производные), соединения, изменяющие кислотность среды, тушители люминесценции. Некоторые примеры применения озон-индуцированной Х представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Примеры применения озон-индуцированной хемилюминесценции [1]

Аналит	Характеристика	Предел детектирования
Хемилюминесценция NO		
N-содержащие соединения	В качестве детектора ГХ: Разложение до NO и Х детектирование, универсальный детектор на азот Очистка-захват → ГХ	
Нитрозамин в воде		2 нг/л
Нуклеотид	Детектор капиллярного электрофореза с распылителем	10 пкмоль N
Нитриты, нитраты	Образование NO путем смешения с аскорбиновой кислотой	10 нмоль
Хемилюминесценция олефинов		
Hal-содержащие углеводороды	Тушение O ₃ -этиленовой Х	18 ppmv
Изопрен	Измерение потока изопрена из дерева	0.4 ppbv
Изопрен в выдыхаемом воздухе	Удаление S путем Ag-катионного обменника, захват теплой миниколонкой. Нет мешающего влияния S и проч.	0.6 ppbv
Хемилюминесценция S		
Универсальное определение S	В качестве детектора для ГХ после конверсии до SO в печи действием H ₂ и воздуха	
DMS	DMS + F ₂ → HCF* + HF [†] , селективная для связи C–S–C	0.012 ppbv
CH ₃ SH, DMS	Захват/разделение с помощью одной колонки, портативный	0.05 ppbv
Хемилюминесценция гидридов		
As, Sb, Se, Sn	Генерирование гидроксида → разделение на Porapak Q → Х детектирование	0.15 нг As
As	Последовательное генерирование AsH ₃ → дифференцированное детектирование As (III) и As (V), образец 3 мл	0.05 мкг/л (0.15 нг As)

Преимуществами Х анализа являются:

- высокая чувствительность и широкий динамический диапазон. По сравнению с другими спектроскопическими методами Х анализ в 10⁵ раз более чувствителен, чем абсорбционная спектроскопия и в 10³ раз, чем флуориметрия;
- отсутствие внешнего источника света, как в случае фотолюминесценции, что устраняет трудности, связанные с его нестабильностью, снижается мешающее влияние процессов неселективного возбуждения;
- простое аппаратное оформление;
- широкий круг анализируемых веществ;
- прямая связь интенсивности Х с концентрацией аналита;
- возможность использования метода в сочетании с хроматографией, капиллярным электрофорезом, иммунологическими исследованиями.

Главным недостатком метода является недостаточная селективность, для увеличения которой перед проведением Х реакции осуществляется дериватизация или разделение. Такое возможно только в проточном варианте анализа.

Поскольку люминесценция (Х – частный случай) является не единственным возможным способом возвращения в основное состояние, для правильного выбора условий проведения детектирования необходимо рассмотреть конкурирующие процессы.

Возбужденная молекула имеет ту же геометрию и находится в том же окружении, что и в основном состоянии. В этом случае она либо испускает фотон с того же вибрационного уровня, на который была возбуждена первоначально, либо подвергается вибрационной релаксации для перехода на низший вибрационный уровень синглетного возбужденного состояния перед испусканием фотона. Для изолированной молекулы в газовой фазе релаксационный механизм дезактивации менее вероятен, чем электронный переход в основное состояние. Именно поэтому излучение фотонов в газовой фазе стремятся наблюдать с более высоких вибрационных уровней возбужденных состояний при низком давлении. Напротив, в растворе термическая релаксация вибрационно возбужденной молекулы – достаточно быстрый процесс за счет передачи избыточной вибрационной энергии от растворенной молекулы растворителю. И действительно, этот процесс настолько эффективен, что вся избыточная вибрационная энергия возбужденного состояния теряется, а процесс занимает $10^{-13} - 10^{-11}$ с. Это означает, что до того, как возбужденная молекула в растворе испустит фотон, она подвергнется вибрационной релаксации, и, следовательно, излучение фотона будет всегда происходить с самого низкого вибрационного уровня возбужденного состояния.

Когда молекула достигает низшего вибрационного уровня возбужденного синглетного состояния, у нее есть несколько путей, один из которых – вернуться в основное состояние за счет испускания фотона. Этот процесс называется флуоресценцией. Время жизни возбужденного синглетного состояния примерно $10^{-9} - 10^{-7}$ с. Благодаря наличию нескольких вибрационных уровней основного электронного состояния, флуоресценция наблюдается не при одной длине волны, а в определенной области, соответствующей нескольким вибрационным переходам, в результате чего в спектре наблюдается полоса, а не узкий сигнал флуоресценции.

Безызлучательный процесс, внутренняя конверсия, при котором молекулы, находящиеся в возбужденном синглетном состоянии, возвращаются в основное состояние, превращая всю энергию возбуждения в тепло, является малоэффективным.

Заселенность триплетных состояний для многих молекул осуществляется в основном из низшего возбужденного синглетного состояния. Этот процесс относится к переходам внутри системы и является спин-зависимым. Молекула, находящаяся в возбужденном триплетном состоянии, может переходить в основное состояние путем испускания фотона: процесс, названный фосфоресценцией. Триплет-синглетный переход является маловероятным. Время жизни возбужденного триплетного состояния может достигать 10 с по сравнению со средним временем жизни возбужденного синглетного состояния $10^{-5} - 10^{-9}$ с.

Помимо описанных процессов возможно также тушение флуоресценции. Различают два вида тушения: статический и динамический. При статическом тушении взаимодействие между потенциально флуоресцентной молекулой и тушителем происходит в основном состоянии, давая нефлуоресцирующий комплекс. Эффективность тушения определяется константой образования комплекса и концентрацией тушителя. При динамическом или диффузионном тушении частицы тушителя и потенциально флуоресцирующая молекула реагируют в течение жизни возбужденного состояния последнего. Эффективность динамического тушения зависит от вязкости раствора, времени жизни возбужденного состояния и концентрации тушителя.

Отличием X от фотолюминесценции, как отмечалось выше, является источник энергии возбуждения – энергия химической реакции в первом случае и внешний источник во втором. Обычно в X реакции участвуют прекурсор (субстрат), окислитель и кофакторы иногда в присутствии катализатора. Субстрат или прекурсор переходит в электронно возбужденную молекулу, участвующую в процессе прямой или непрямой X . Катализатором может быть энзим или ионы металлов, которые снижают активационный барьер реакции, увеличивая эффективность X . Кофакторы иногда необходимы для превращения одного или более субстратов в форму, способную взаимодействовать с катализатором или дериватизации с образованием хорошей уходящей группы, если для образования эмиттера требуется разрыв связи. При непрямой или сенсibilизированной X энергия от возбужденной молекулы переносится флуорофору. Этот процесс делает возможной X для молекул, неспособных к прямому излучению.

Чтобы в результате химической реакции происходило излучение, необходимо соблюдение некоторых обязательных условий:

- реакция должна быть экзотермической, чтобы обеспечить образование электронно-возбужденного состояния. Поскольку большинство X реакций характеризуются полосой излучения в области 400 (фиолетовый) – 750 (красный) нм, образование электронно-возбужденного состояния требует около 40-70 ккал/моль [2];

- механизм реакции должен благоприятствовать образованию именно электронно-возбужденного продукта. Если энергия теряется в виде тепла, например, в результате вибрационной или ротационной релаксации, X не наблюдается;

- излучение фотона должно быть предпочтительным процессом дезактивации возбужденного продукта реакции по сравнению с конкурирующими безызлучательными процессами.

Для аналитических целей используются реакции, квантовый выход которых колеблется от 0.001 до 0.1, хотя есть примеры применения его к ультраслабым реакциям, происходящим на клеточном уровне, квантовый выход которых меньше 0.001 (часто 10^{-3} – 10^{-2}).

Интенсивность X зависит от химической структуры субстрата, электронных и стерических свойств его функциональных групп, природы и концентрации других соединений, присутствующих в системе, свойств растворителя, ионной силы раствора и присутствия акцепторов переноса энергии.

Взаимодействие растворителя с субстратом носит в основном электронный характер и характеризуется разницей между энергией электростатической стабилизации основного и возбужденного состояний, которая, в свою очередь, определяет положение и интенсивность полосы X . Таким образом, на эффективность хемилюминесценции оказывают влияние полярность, способность образовывать водородные связи и молекулярный вес растворителя [2].

В присутствии в системе акцептора энергии потеря энергии возбуждения первоначально возбужденными частицами вызывает тушение люминесценции донора энергии и может привести к люминесценции акцептора. Перенос энергии может происходить одним из двух зависимых от концентрации акцептора способов. При переносе по механизму резонансного возбуждения или дипольному молекулы донора и акцептора находятся на расстоянии нескольких нанометров друг от друга и напрямую не контактируют. Молекула-

донор («передающая антенна») создает вокруг себя электрическое поле, в котором акцептор («принимающая антенна») поглощает энергию, переходя в возбужденное состояние.

Обменный механизм переноса энергии осуществляется только когда электронные облака донора и акцептора контактируют напрямую, то есть, возможно прямое перераспределение электронной плотности. Обменный механизм – диффузионно-контролируемый процесс, его скорость определяется вязкостью среды. Напротив, резонансный механизм не является диффузионно-контролируемым, не зависит от вязкости растворителя и может наблюдаться при самых низких концентрациях акцептора.

Основными инструментальными узлами X анализа являются смешивающее устройство и система детектирования. Существуют три подхода к измерению интенсивности излучаемого света.

Статический. Реагенты смешиваются в объеме, расположенном непосредственно перед детектором. Смешивание происходит за счет силы впрыска. Детектирующим устройством является фотоусилительная трубка. Система не применяется в случае быстрых реакций, а также требует замены кювет для каждого измерения.

Двухфазная система измерения. В такой системе реагенты нанесены на твердую подложку, аналит доставляется к иммобилизованному реагенту за счет диффузии или конвекции. Излученный свет измеряется фотометром или посредством контактной печати с фотографическим детектированием. На интенсивность X таких систем влияет кинетика реакции и эффективность массопереноса реагентов.

Проточные измерения. Реакция обычно осуществляется в спиралевидном потоке, проходящем через ячейку, расположенную перед детектором, за счет чего увеличивается «количество» излучения, попадающего на детектор. Преимуществами данной системы являются: быстрое смешивание, малый объем образца, воспроизводимость результата измерения, применимость к быстрым реакциям, контроль и поддержка постоянства условий среды (температуры, pH, ионной силы). Однако, данный метод позволяет зафиксировать только часть кривой зависимости интенсивности X от времени. Еще один недостаток заключается в том, что форма кривой зависит как от кинетики реакции, так и от параметров проточной системы (скорости потока, длины катушки, размера образца и т.д.).

Существует несколько вариантов проточных методов: проточно-инжекционный анализ (FIA), последовательный инжекционный анализ (SIA), мультипереключающий проточно-инжекционный анализ (MCFIA), мультишприцевой проточный анализ (MSFIA). Подавляющее использование X детектирования в сочетании с FIA связано с легкостью внедрения сложных реакций дериватизации и процессов разделения [3, 4].

Измерение X возможно в одном из двух режимов: в непрерывном потоке или режиме остановленного потока. X системы с непрерывным потоком используются для газо- и жидкофазных реакций. Образец и X реагенты непрерывно нагнетаются и смешиваются в зонах смешения потокового трубопровода, направляются в ячейку или смешиваются и излучают в интегральном реакторе потоковой ячейки. Сигнал наблюдается, когда ячейка полностью заполнена реакционной смесью в определенный период времени после смешивания. В этом случае наблюдается постоянный и воспроизводимый сигнал. Оптимальная чувствительность достигается путем подбора скорости потока, объема ячейки, объемов каналов переноса

потока. Недостатком этого подхода является высокий расход реагента, отсутствие кинетической информации подходит только для медленных реакций.

Метод остановленного потока используется в основном при исследовании быстрых X реакций. В этом случае образец и реагент эффективно смешиваются в реакционной камере и быстро доставляются в ячейку, в которой поток резко останавливают, что дает возможность записать всю кривую зависимости интенсивности от времени и провести кинетические расчеты.

Важным требованием к материалу ячейки является его прозрачность, от которой зависит предел детектирования. Обычно используются материалы, пропускающие в видимой области спектра и совместимые с образцом, такие как стекло, кварц, акрил и другие пластики. Полистирол не рекомендуется к использованию из-за генерирования статического электричества, повышающего уровень фонового сигнала. Для проточных измерений ячейка чаще всего представляет собой спираль, расположенную максимально близко к детектору.

Свет детектируется фоточувствительными устройствами при генерировании фототока. Фотоусилительные трубки – наиболее часто используемые детектирующие устройства, способные детектировать свет низкой интенсивности. Их недостатком является необходимость стабильного источника напряжения, обеспечивающего постоянство усиления. Существуют два типа фотоусилительных трубок, отличающихся положением по отношению к реакционной ячейке: «side-on» и «end-on». Первые занимают меньше места и дешевле, «end-on» усилители имеют большую площадь фотокатода, что обеспечивает большую однородность записи светового потока и отклика. На практике все детекторы генерируют нежелательный выходной фоновый сигнал, связанный с «темновым током». Для минимизации фонового сигнала усилитель охлаждают до 60-0 °С.

К детекторам X анализа предъявляются следующие требования:

- детектирование светового сигнала в интервале нескольких порядков величины интенсивности: от нескольких фотонов до десятков миллионов фотонов в секунду;
- чувствительность по крайней мере в области 400-600 нм, в идеале во всей видимой области (380-750 нм), а также УФ- и ИК-диапазоне;
- прямая линейная зависимость выходного сигнала детектора от интенсивности света во всем диапазоне чувствительности;
- легкость визуализации, записи и анализа сигнала;
- скорость отклика детектора должна быть намного выше, чем скорость X реакции.

Дальнейшая разработка X газовых сенсоров может касаться миниатюризации X детектирующей системы, расширения применения за счет повышения чувствительности и селективности посредством использования новых катализаторов [5]; исследования методов индуцирования X (таких как микроволнового, ультразвукового, магнитного и УФ).

Библиография

1. Toda, K.; Dasgupta, P.K. New Applications of Chemiluminescence for Selective Gas Analysis / Chem. Eng. Comm. / 2008. – Vol. 195. – Pp. 82-97. DOI: 10.1080/00986440701569150
2. Fereja, T. H.; Hymete, A.; Gunasekaran T. A Recent Review on Chemiluminescence Reaction, Principle and Application on Pharmaceutical Analysis / ISRN Spectroscopy / 2013. – Pp. 1-12. [Электрон. ресурс]. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/230858>

3. Morais, I.P.A.; Tóth, I.V.; Rangel, A.O.S.S. An overview on flow methods for the chemiluminescence determination of phosphorus / *Talanta* / 2005. – Vol.66. – Is. 2. – Pp. 341-347.
4. Булатов А.В., Москвин А.Л., Москвин Л.Н., Вах К.С., Фалькова М.Т., Шишов А.Ю. Автоматизация и миниатюризация химического анализа на принципах проточных методов (обзор) // *Научное приборостроение*, 2015, Т. 25, № 2, с. 3-26.
5. Lichun Zhang, Jing Hu, Yi Lv, Xiandeng Hou. Recent Progress in Chemiluminescence for Gas Analysis / *Applied Spectroscopy Reviews* / 2010. – Vol. 45:6. – Pp. 474-489. DOI: 10.1080/05704928.2010.503527. [Электрон. ресурс]. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/05704928.2010.503527>

УДК 543.27

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ГАЗОВОГО КОНТРОЛЯ

Зайцева В.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru, **Михайленко В.С.**, научный сотрудник, **Кича М.А.**, младший научный сотрудник – НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия»

Аннотация. Статья посвящена основным направлениям развития электрохимических методов в применении к анализу газов. Описаны достоинства и недостатки метода, проведен литературный анализ возможных путей решения возникающих практических трудностей. Освещен современный уровень развития газоаналитического оборудования с амперометрическим принципом действия.

Ключевые слова: электрохимический метод, газовый анализ, амперометрия, окислительно-восстановительные реакции, электроды, электролиты, мембрана

THE HISTORY OF THE EMERGENCE AND FUTURE DEVELOPMENTS OF USING THE ELECTROCHEMICAL METHOD OF GAS CONTROL

Zaitseva V.V., Mikhailenko V.S., Kicha M.A.

Annotation. The article is devoted to main trends and goals of electrochemical methods as applied to gas analysis. The advantages and disadvantages of amperometric method are described, a literary analysis of possible solutions to emerging practical difficulties is carried out. The current level of development of analytical amperometric equipment for gas detection is highlighted.

Keywords: electrochemical method, gas analysis, amperometry, Red-Ox reactions, electrodes, electrolytes, membrane

Обнаружение газов имеет широкое применение во многих областях, начиная от обеспечения безопасности пищевых продуктов и кончая мониторингом окружающей среды. В основе количественного определения газов лежат различные физические и химические принципы. Детектирование можно осуществлять на основе спектрометрических, люминесцентных, электрохимических и других методов. По сравнению с

фотоионизационными, ИК-, флуоресцентными, каталитическими газовыми датчиками, детекторами на основе полупроводниковых оксидов металлов, электрохимические сенсоры обладают рядом преимуществ, среди которых можно выделить: высокая чувствительность, низкое энергопотребление, себестоимость и чувствительность к механическим повреждениям, компактность, а также линейность зависимости выходного сигнала от концентрации аналита. К недостаткам можно отнести ограниченный срок эксплуатации и хранения, необходимость знания точного состава измеряемой атмосферы из-за кросс-чувствительности [1].

Создание электрохимических газовых сенсоров явилось результатом развития электрохимии и связано с работами Нернста, Фарадея и Гейровского, а также пониманием процессов массопереноса и электрохимических реакций, описанных Фиком, Коттреллом, Батлером, Фольмером и Левичем [2].

Интерес к такому явлению как проводимость возник еще в 18 веке, когда Андреас Баумгартнер заметил, что соленая и минеральная вода (Bad Gastein, Австрия) проводит электрический ток [3, 4]. Именно в 1776 г. начали использовать проводимость для определения чистоты воды, подход, который применяется и сегодня для проверки эффективности системы очистки [5]. Химическим аспектом этого явления пренебрегали в течение длительного времени. Такое положение дел сохранялось вплоть до того момента, когда Майклом Фарадеем были сформулированы фундаментальные законы электричества, заложившие основы современной гальваники. Однако и по сей день многие химические аспекты окислительно-восстановительных (Red-Ox) процессов остаются неясными [6].

Работы в области кондуктометрии были продолжены в 1860-ых годах Фридрихом Кольраушом. Он подвергнул воду, кислоты и другие растворы действию переменного тока. Примерно в это же время Уиллисом Уитни была определена точка эквивалентности кондуктометрического титрования на основе изучения взаимодействия серной кислоты с комплексами сульфата хрома [3].

Результатом стало появление потенциометрического титрования и первого прибора для объемного анализа, созданного Робертом Берендом в 1883 г. для титрования хлоридов и бромидов HgNO_3 . С помощью данных исследований появилась возможность определения растворимости солей, концентрации протонов, а также были заложены основы кислотно-основного и Red-Ox титрования. Дальнейшее развитие кондуктометрии связано с разработкой стеклянного электрода (1909 г.) [3, 4].

В 1971 г. Брукштейном и Гадде была предложена масс-спектрометрия в качестве действенного инструмента для электрохимического определения газов. Дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия – усовершенствованный метод, позволивший определять токи, соответствующие ионам разной массы и пропорциональные электродному фарадеевскому току [6].

В электрохимических методах производится измерение параметров системы, которая состоит из жидкого или твердого электролита, электродов и определяемого компонента газовой смеси или продуктов его реакции с электролитом. Изменения параметров происходит в результате течения окислительно-восстановительных реакций на поверхности электродов. Выделяют три основные электрохимические метода: потенциометрия, амперометрия и кулонометрия. Основой потенциометрического метода является зависимость потенциала индикаторного электрода от концентрации иона, полученного при растворении определяемого компонента в растворе электролита; амперометрического – зависимость между током и

количеством определяемого компонента, прореагировавшего на индикаторном электроде; кондуктометрического – измерение электропроводности растворов при поглощении ими определяемого компонента газовой смеси. Примерами газов, детектируемых с помощью электрохимических методов, являются O_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 , H_2S , H_2 , Cl_2 , NH_3 , O_3 , пары органических соединений. Диапазон определяемых концентраций находится в пределах от 1×10^{-6} до $1 \times 10^{-4} \%$ [7].

В потенциометрических детекторах контролируется потенциал разомкнутой цепи (в отсутствие тока) между рабочим электродом и противэлектродом, который обычно пропорционален логарифму концентрации аналита. Принцип действия потенциометрического датчика термодинамический, то есть, предполагается, что все процессы, связанные с детектированием, являются равновесными (химические и диффузионные) [8].

Взаимосвязь измеряемого потенциала с концентрацией описывает уравнение Нернста (1) при условии, что все реакции записаны в сторону восстановления [1]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (1)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал данного процесса – потенциал данного электродного процесса при концентрациях (точнее, активностях) всех участвующих в нем веществ, равных единицы;

R – газовая постоянная;

T – температура в Кельвинах;

n – число электронов, участвующих в реакции восстановления;

F – число Фарадея;

a – активность измеряемой частицы при концентрациях ниже 10^{-3} моль/дм³ (при низких концентрациях может быть заменена на концентрацию C).

Для стандартной температуры (25 °C или 298 K) при подстановке величин R и F выражение (1) принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log C, \quad (2)$$

В результате реакции аналита на электроде генерируется ток, который является сигналом датчика и измеряется при фиксированном или переменном потенциале электрода (наибольшее распространение получил первый вариант)

Скорость реакции определяется при термодинамически определенном потенциале для любой данной реакции и в диффузионно-контролируемых условиях пропорциональна концентрации аналита. Количественное соотношение между величиной тока и концентрацией описывает закон Фарадея (уравнение 3) [1]. Зависимость между током и концентрацией линейная, как правило, в диапазоне более 3 порядков, а в условиях постоянного потенциала возможны измерения с высокой точностью при высокой чувствительности (на уровне ppb и ppb). Очевидно, что сигнал амперометрического датчика будет уменьшаться с размером электрода и скоростью реакции аналита на поверхности электрода, в то время как для потенциометрического датчика термодинамический потенциал не зависит от размеров электрода.

$$I = nFkAC \exp(\alpha nFE/RT), \quad (3)$$

где k – стандартная константа скорости;

F – постоянная Фарадея; R – газовая постоянная;

T – температура; A – площадь электрода;

C – концентрация; n – число электронов на реагирующую молекулу;

α и E – коэффициент переноса и перенапряжение электродной реакции, соответственно.

Применение метода амперометрии к газофазным анализам приводит к появлению границы раздела газ/жидкость/твердое тело (аналит/электролит/электрод) и процессу межфазного переноса, зачастую контролирующего характеристики отклика и аналитические показатели датчиков [8].

Если скорость диффузии реагента к поверхности электрода меньше скорости электрохимической реакции, выражение для тока в соответствии с законом Фика принимает вид (уравнение 4) [1]:

$$I = k[C]_{\text{газ}}, \quad (4)$$

Кондуктометрия измеряет электрическую проводимость для мониторинга хода химической реакции.

Большинство газовых датчиков являются амперометрическими. Как отмечалось ранее, концентрация определяется по величине тока, возникающего в результате электролиза (окисления или восстановления) целевого газа на рабочем электроде. В основе подавляющего числа амперометрических детекторов лежит конструкция «кислородного электрода Кларка» [9]. В 1953 г. профессор Лиланд Кларк изобрел электрод, измеряющий «напряжение» кислорода в крови.

В первоначальном варианте он состоял из источника питания, платинового катода, KCl/каломельного анода, который в дальнейшем был заменен серебряной проволокой, и целлофановой мембраны. Измеренная величина тока была пропорциональна концентрации кислорода. Линейная зависимость силы тока от концентрации растворенного кислорода впервые была обнаружена Генрихом Л. Данниэлем еще в XIX веке [1]. Кларком же были оптимизированы условия проведения эксперимента в отношении температуры, величины напряжения, материала мембраны. Мембранный барьер в конструкции электрода Кларка обеспечивает следующие преимущества: механическое устранение влияния эритроцитов на результаты измерений, увеличение селективности, создание диффузионного слоя, снижающего вероятность деградации каталитической активности электрода [8].

Конструктивной особенностью всех амперометрических детекторов является наличие как минимум двух электродов и газоселективной мембраны. Возникновение тока возможно только при воздействии газа/пара, в котором содержится электроактивный аналит, диффундирующий в электрохимическую ячейку к поверхности рабочего электрода, где газ участвует в электрохимической реакции, «поглощая или потребляя» электроны [8].

Ценность газового детектора определяется четырьмя основными параметрами: сроком службы, временем отклика, чувствительностью и селективностью. Средний срок службы электрохимического датчика составляет от 9 до 36 месяцев в стандартных условиях (порядка 25 °C, относительная влажность 60 %, колебание давления в пределах 20 % от стандартного атмосферного), при этом ресурс расходования не зависит от использования. При наличии мембраны время отклика существенно возрастает, поскольку лимитирующей стадией процесса становится диффузия газа через мембрану. Зачастую время отклика превышает 10 с, что делает такие датчики непригодными для проведения измерений в режиме реального времени [1].

Несмотря на то, что чувствительность определяется материалом, из которого сделан электрод, присутствие в системе отличных от определяемого газов, зачастую приводит к ошибкам измерений. Например, при детектировании O_2 мешающими являются CO_2 , Cl_2 , Br_2 , ClO_2 , O_3 [1].

Селективность напрямую зависит от выбора материала электрода, что связано с облегчением или катализом определенных реакций. Также может осуществляться контролем потенциала индикаторного электрода, значение которого термодинамически благоприятствует реакции окисления или восстановления конкретного аналита.

В конструкции индикаторных электродов используются благородные металлы (Au, Pt), которые обладают пористой высокоразвитой поверхностью, а также химической стабильностью в растворах электролитов и высокой электрокаталитической активностью в отношении таких распространенных аналитов, как CO, H_2S , O_2 , Cl_2 , NO. Потенциал реакции на рабочем электроде задает приложенный между рабочим и противoeлектродом потенциал, который является критическим для чувствительности и селективности датчика. С помощью выбора величины потенциала можно обеспечить эффективный способ изменения или оптимизации производительности датчика [8].

Основной функцией мембраны является контроль подачи аналита к поверхности электрода. Также она оказывает влияние на селективность, избирательно «пропуская» только молекулы определяемого газа, и препятствует утечке электролита.

Для изготовления мембран чаще всего используют полимерные или неорганические материалы. В идеале мембрана будет иметь постоянную проницаемость для целевого аналита в широком диапазоне температур и обладать механической, химической стабильностью и стабильностью к изменяющимся условиям окружающей среды [8].

Многие современные сенсоры оснащают пористой поли(тетрафторэтиленовой) мембраной (ПТФЭ). Поры такой мембраны обладают гидрофобностью (типичный размер 10 мкм), они не смачиваются водным раствором, но, в тоже время, не препятствуют транспортировке растворенных газов к электроду [10].

Из-за того, что скорость массопереноса мала в сравнении со скоростью протекания электрохимической реакции, контроль тока осуществляется диффузией, а не кинетикой электродной реакции, что обеспечивает линейную зависимость величины тока от концентрации аналита [8].

Электролит осуществляет перенос заряда внутри ячейки, растворение реагентов и продуктов реакции для эффективного массопереноса и эффективного контакта всех электродов. Требования к электролиту:

- соответствие реакциям, осуществляющимся на электродах;
- поддержание стабильного потенциала электрода сравнения;
- совместимость с конструктивными материалами;
- стабильность в течение длительного времени в различных условиях эксплуатации.

В качестве электролитов наиболее частое применение нашли: водные электролиты (серная кислота, NaOH, KCl), неводные электролиты (органический растворитель с поддерживающим электролитом: пропиленкарбонат, н-бутиролактон или сульфолан с перхлоратом щелочного металла), твердые электролиты (полимер Nafion, ZrO_2 или YSZ – стабилизированный иттрием цирконий, β -глинозем и NASICON).

Все вышеперечисленные неводные растворители обладают высокой температурой кипения ($>200^{\circ}\text{C}$) и высоким анодным пределом в отношении Pt-электрода. Однако следует помнить, что основным недостатком таких электролитов является взрывоопасность перхлоратов в органических растворителях при высоких температурах или высыхании. На основе неводных электролитов созданы сенсоры для определения Cl_2 , CO , NO_x , SO_2 , H_2S , CH_4 , N_2H_4 , CO_2 [8].

Первый твердый электролит представлял собой перфторированный серноокислый полимер, который, при насыщении водой, становился отличным ионным проводником. Nafion – типичный твердый полимерный электролит – гидратированный сополимер поли(тетрафторэтилена) (ПТФЭ) и полисульфонилфторвинилового эфира с боковыми сульфоновыми группами, катионообменная мембрана. Nafion отличается хорошей протонной проводимостью, высокой газопроницаемостью, термостойкостью, химической и структурной стабильностью. В амперометрических датчиках Nafion выполняет функцию не только электролита, но и подложки для электрода. Ионная проводимость обуславливается подвижностью протонов, перемещающихся в полимерном слое между серноокислыми группами. Этот электролит используется при определении таких газов, как CO , CO_2 , NH_3 , NO_x , H_2 , H_2S , SO_2 , O_2 , O_3 , паров спирта. Единственным ограничением при работе в полевых условиях является проблема замерзания воды в Nafion [8].

С помощью керамических твердых электролитов можно обнаружить различные газы в жестких условиях. Примерами подобных электролитов являются NASICON, кубический стабилизированный оксид циркония с поликристаллами тетрагонального оксида циркония, электролиты на основе редкоземельных металлов [8].

Использование в микросенсорах полимерных электролитов и гидрогелей позволяет предотвратить утечку электролита за счет испарения. На основе твердых электролитов (полимеров и высокотемпературных ионных материалов) созданы твердотельные сенсорные устройства. Их использование полностью предотвращает возможность утечки и испарения электролита. Для обеспечения достаточной ионной проводимости требуется повышение рабочей температуры, что является преимуществом при работе в жестких условиях, например, для мониторинга выхлопных и дымовых газов [8].

Ионные жидкости, представляющие комбинацию объемного асимметрического органического катиона и небольшого неорганического аниона, являются хорошей альтернативой обычным растворителям.

Разница в размерах ионов служит причиной плохой координации, поэтому при комнатной температуре они представляют собой жидкости, а не твердые вещества, такие как NaCl .

Ионные жидкости обладают такими свойствами, как собственная проводимость, низкая летучесть, высокая термостойкость, вариативность катионных и анионных центров, что делает их незаменимыми при проведении электрохимического газового анализа. Преимуществами использования ионных жидкостей по сравнению с обычными растворителями:

- наличие больших электрохимических окон, то есть расширение диапазона определяемых газов;
- создание безмембранных электродов за счет низкой летучести, что позволяет устранить лимитирующую стадию диффузии газа через мембрану, а, значит, сокращает время отклика;

- работа детектора в экстремальных условиях по температуре и давлению, что продлевает срок службы и устраняет необходимость калибровки;
- отсутствие необходимости введения поддерживающих электролитов, подбор ионов позволяет направленно менять физические и химические свойства ионных жидкостей;
- вариативность ионных жидкостей позволяет настраивать окислительно-восстановительный потенциал внутреннего эталона в зависимости от определяемого газа.

Ионные жидкости обладают низкой проводимостью за счет малой подвижности крупных ионов и высокой вязкости, поэтому их часто используют в сочетании с микроэлектродами (электрод, обладающий по меньшей мере одним микроскопическим размером от 10 до 100 мкм), что увеличивает скорость массопереноса, улучшает соотношение сигнал/шум, снижает некомпенсированное сопротивление. На практике часто используется массив параллельных микроэлектродов, позволяющий не только усилить сигнал, но и обеспечить защиту в случае отказа нескольких отдельных электродов [1].

Электродная реакция состоит из нескольких стадий: адсорбция аналита на поверхности электрода, электрохимическая реакция и десорбция продуктов с поверхности электрода. В связи с этим выбор материала электрода зависит от его электрохимических и каталитических свойств, а также стабильности и технологичности. Наибольшее распространение для изготовления рабочих электродов и противоелектродов получили благородные металлы (возможность получения материала с высокоразвитой поверхностью, стабильность к коррозии, высокая каталитическая активность), углеродные материалы (графит и стеклоуглерод особенно популярны при определении биоаналитов). Проведение измерений при фиксированном потенциале требует наличия в системе электрода сравнения, задача которого заключается в формировании стабильного потенциала с данным электролитом, наличие стабильности к колебаниям температуры, давления, влажности и загрязнителям или мешающим реагентам сенсорной системы, а также поддержание постоянного электрохимического потенциала рабочего электрода. Чаще всего в качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный или Pt-воздушный электрод [8].

Для данного материала рабочего электрода на чувствительность гальванической ячейки влияет площадь поверхности, на которой происходит электрохимическая реакция, то есть трехфазной границы раздела газ/электрод/электролит. Улучшение чувствительности датчика от ppm до ppb можно реализовать путем использования нанокомпозитных материалов (нанотрубок, композитов на основе $Gd_{0.7}Ca_{0.3}CoO_{3-\delta}$ и $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ и др.) или гравировки мембраны электродов [8].

Первые разработки по внедрению микросенсоров в аналитическую химию начались в 1980-ых годах. В последние годы мембранные и безмембранные микроэлектроды на основе золота применяются с целью обнаружения O_2 , CO_2 , N_2O одновременно в широком диапазоне концентраций. Не так давно сообщалось об использовании наноразмерных электродов на основе углеродных нанотрубок, нанотрубок с металлическими кластерами, трубками, покрытыми полимерами, металлами, Nafion, многие из которых выполнены на чипах. Их отличают малый размер, низкая себестоимость, низкое энергопотребление, высокое значение соотношения сигнал/шум и низкий предел обнаружения. При помощи таких датчиков определяются NO_2 , HCN, HCl, Cl_2 , ацетон, C_6H_6 в концентрациях на уровне ppm в сухом

воздухе (в некоторых случаях до ppb). Определение этих газов представляет практический интерес в оборонных целях, экологическом мониторинге производственных процессов [8].

Огромным достижением в эволюции современных амперометрических сенсоров стало изобретение газодиффузионного электрода в 1965 г. [11]. Современный газодиффузионным аналогом является «полугидрофобный» открытый пористый электрод, изготовленный из тонкодисперсного металлического катализатора, не допускающий полное проникновение электролита. Для их изготовления смешивают тефлоновую эмульсию с катализатором, порошком благородного металла с большой площадью поверхности, и наносят суспензию на металлическую проволоочную сетку или на поверхность гидрофобной пористой тефлоновой пленки. Таким образом, газодиффузионный электрод обладает высокоразвитой поверхностью, обеспечивая эффективное проникновение газа, имеет металлический катализатор, являющийся хорошим проводником, и обеспечивает достаточную ионную проводимость. Эти электроды, находясь в непосредственном контакте со всем объемом электролита, не подвержены действию испарения воды. Большая скорость массопереноса и развитая поверхность позволяют снизить время отклика и делают возможным детектирование частиц с низкой электроактивностью, что особенно важно в случае медленных реакций [8].

Кроме усовершенствования конструкции и материалов сенсора, разработчики также учитывали влияние внешних факторов на результаты определений. Так, ток, генерированный в процессе электрохимической реакции, зависит не только от концентрации определяемого газа, но также является функцией количества электронов, участвующих в реакции, и коэффициента диффузии, изменение которых наблюдается при колебаниях температуры и влажности. Одним из вариантов решения проблемы является хроноамперометрия.

Другой подход заключается в проведении детектирования при термостатировании и предварительной осушке газов, однако это осуществимо только в условиях лаборатории.

Обычный электрохимический сенсор может быть дополнительно оснащен прибором для мониторинга изменений условий детектирования для корректировки измерений. Не так давно предложено устройство, которое способно измерять температуру непосредственно на поверхности электрода. На его основе разработан детектор одновременного определения температуры и влажности.

В последнее время получили широкое распространение интеллектуальные газовые датчики, которые, помимо точных измерений концентрации газа, способны выполнять самокалибровку в зависимости от колебаний температуры и влажности [1].

В настоящее время электрохимические газовые датчики способны детектировать практически любой интересующий газ, они получили широкое распространение как стационарные и портативные устройства мониторинга по всему миру.

Электрохимические газовые детекторы производятся такими зарубежными компаниями как Honeywell, Draeger, Alphasense, BW Technologies, OLDHAM, Testo, Casella, Geotech, Industrial Scientific, Ion Science Ltd, Maus International, MSA, Castle Group Ltd, Net Safety и состоят из электрохимической ячейки (включающей электроды, мембрану, механические разделители электродов), кейса для считывания показаний и регистратора данных. Срок службы датчиков обычно составляет около 2 лет и ограничен разрушением мембраны и/или потерей растворителя. Ведущие российские производители – ФГУП «СПО «Аналитприбор» и АО «ОПТЭК».

Библиография

1. Xiong, L.; Compton, R.G. Amperometric Gas detection: A Review // *Int. J. Electrochem. Sci.* / 2014. – V. 9. – Pp. 7152 – 7181.
2. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. / John Wiley & Sons: New York, 2001. – P. 850.
3. Lubert, K.; Kalcher, K. History of Electroanalytical Methods // *Electroanalysis* / 2010. – V. 22. – Pp. 1937–1946.
4. Stock, T. A Short Course on the History of Analytical Chemistry and the Related Sciences // *Journal of Chemical Education* / 1977. – V. 54. – Pp. 635-637.
5. Braun, R.D. Chemical Analysis. *Encyclopædia Britannica*. *Encyclopædia Britannica Online* / *Encyclopædia Britannica Inc.*, 2015.
6. <https://www.environmental-expert.com/articles/the-history-of-gas-analysis-in-electrochemistry-822561>
7. <http://www.analitech.ru/article1.html>
8. Stetter, J.R.; Li, J. Amperometric Gas Sensors – A Review // *Chemical Reviews* / 2008. – V. 108. – No. 2. – Pp. 352–366.
9. Clark Jr., L. C.; Wolk, R.; Granger, D.; Talor, Z. J. Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography // *Appl. Physiol.* / 1953. – V. 6(3). – Pp. 189–193.
10. Knake, R.; Jacquinet, P.; Hodgson, A. W. E.; Houser, P. C. Amperometric sensing in the gas-phase // *Anal. Chim. Acta* / 2005. – V. 549(1-2). – P. 1–9.
11. Niedrach, L. W.; Alford, H. R. Novel fuel cell structure // *US Patent 3905832 Chem. Abstr.* / 1965. – V. 62. – P. 11416c.

Учредитель и издатель журнала:

Международная академия наук экологии безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ)

Издательство «БЕЗОПАСНОСТЬ»

Адрес редакции:

194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5

тел./факс: (812) 670-93-76, e-mail: vestnik_maneb@mail.ru.

Технический редактор Н.Г. Занько

Отпечатано в цифровой типографии ИП Павлушкина В.Н.

Санкт-Петербург, Греческий проспект, 25

Свидетельство о регистрации 78 № 006844118 от 06.06.2008

Сдано в набор 28.09.2021. Подписано в печать 01.10.2021

Печать цифровая. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс»

Формат обрезной 205х290. Усл.изд.л.-8,350. Усл.печ.л.-7,810

Заказ 33/14. Тираж 500 экз.

Цена договорная