

19/xii-79

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ  
ОБЪЕДИНЕНИЕ

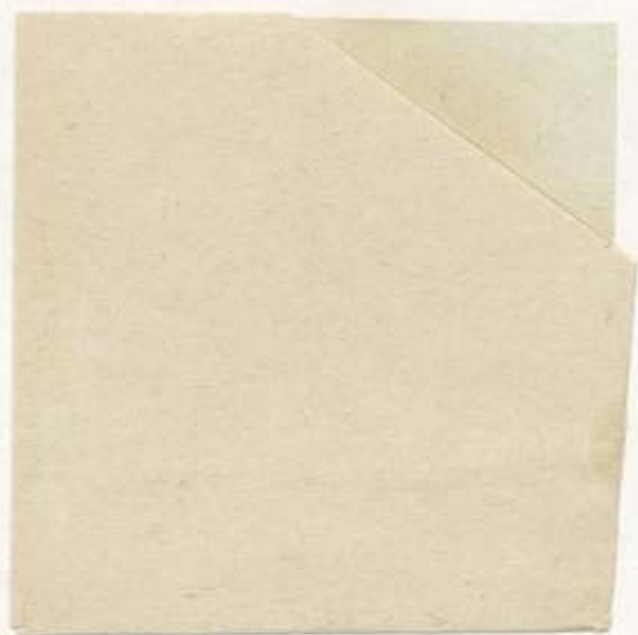
ВСЕСОЮЗНЫЙ  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ISS N 0371-957X

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ  
АЭРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ

Выпуск 241 (301)



1840 e

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ  
«ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА»

е  
16790  
м



# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АЭРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ

ВЫПУСК 241 (301)

Под редакцией Д. О. Горелика

Ленинград  
1979

Редакционный совет:

Ю. В. Тарбеев (председатель), Н. В. Студенцов (зам. председателя),  
Г. А. Митарчук (секретарь), Н. Н. Александрова, И. И. Кириков, Е. Д. Кол-  
тик, Н. В. Кондратьев, К. А. Краснов, О. А. Мяздриков, Б. Н. Олейник,  
В. С. Пеллинец, Т. Б. Рождественская, Л. А. Семенов, В. А. Славен,  
В. С. Шкаликков, М. Ф. Юдин

Сборник посвящен исследованиям в области аэроаналити-  
ческих измерений, проведенных в ИПО «ВНИИМ им. Д. И. Мен-  
делеева» в 1976—1978 гг.

Выполненные исследования являются начальным этапом  
разработки научных основ диагностики состава атмосферы и  
системы передачи размера единицы массовой концентрации при-  
оритетных молекулярных микрокомпонентов.

Представлены результаты работ, направленных на созда-  
ние комплексов аппаратуры высшей точности, являющихся важ-  
нейшим звеном в организации государственной системы единства  
аэроаналитических измерений в СССР.

Терминология, использованная авторами статей настоящего  
сборника, разрабатывалась при участии видного советского метро-  
лога проф. К. П. Широкова.

Ответственный редактор

Ю. В. ТАРБЕЕВ

© Научно-производственное объединение «Всесоюзный ордена Трудового  
Красного Знамени научно-исследовательский институт метрологии име-  
ни Д. И. Менделеева», 1979.

## АЭРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ: МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Аэроаналитические измерения — новая область метрологии, возникшая на стыке трех научных дисциплин: аналитики, инженерной экологии и физики атмосферы.

Основная цель, стоящая перед ней, заключается в разработке и исследовании мониторинга атмосферы и источников ее загрязнения, включающего выполнение комплекса необходимых измерений и анализ физических, химических, биологических и других данных, определяющих критерии качества воздуха.

Главным объектом аэроаналитических измерений являются естественные и искусственные экологические системы — глобальная, региональные и локальные. При этом необходимо подчеркнуть, что чрезвычайно важно научиться измерять и рассчитывать весь комплекс изменений в системе, вызывающих нарушение экологического равновесия и возникающих под влиянием вариаций состава атмосферы. Молекулярные микрокомпоненты атмосферы

( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\Sigma\text{CH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.) играют исключительно важную роль в разнообразных процессах, определяющих состояние биосферы, погоду и климат, условия жизнедеятельности флоры, фауны и человека [1].

Таким образом, назначение автоматизированной диагностики состава атмосферы состоит в получении надежных данных о пространственно-временном распределении молекулярных микрокомпонентов, в значительной степени ответственных за изменение экологической обстановки, что является важнейшим условием исследования и решения таких ключевых проблем, как усиление антропогенных преобразований в биосфере, изучение комплекса фотохимических процессов, протекающих в тро-

посфере, стратосфере и мезосфере, современные изменения климата [2].

На решение указанных проблем направлены исследования, выполняемые в рамках крупных международных проектов, в том числе таких, как «Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде» (ЮНЕП); Программа ЮНЕСКО «Человек и биосфера»; программа СЭВ по глобальной системе мониторинга окружающей среды; советско-американская программа «Биосферные заповедники».

Разработка научно-методических, а также оперативных аспектов системы глобального мониторинга является одной из главнейших в деятельности таких международных организаций, как Всемирная метеорологическая организация (исследование и мониторинг фоновых уровней загрязнения атмосферного воздуха на сети ВМО), Всемирная организация здравоохранения (мониторинг влияния загрязнения окружающей среды на здоровье человека), Европейская экономическая комиссия ООН (перенос загрязнений воздушными путями через границы государств) [3, 4].

В СССР в настоящее время более 350 городов охвачено наблюдениями и контролем за уровнем загрязнения воздуха, причем в 200 городах проводится систематический контроль на стационарных пунктах наблюдения [5].

Анализ причин загрязнения воздуха за последние годы позволил осуществить некоторые меры по защите атмосферы в городах. В результате из общего количества рассмотренных городов в 25% намечилось улучшение состояния воздуха, а в 50% удалось сохранить его без изменения. Однако развитие промышленности и транспорта сопровождается увеличением и укрупнением источников загрязнения. Происходит постоянный рост выбросов вредных веществ в атмосферу. Только за последнее десятилетие они удвоились. Если не будут приняты действенные меры, в 2000 году положение может еще более осложниться. Для исключения подобного увеличения загрязнения биосферы необходимо не только проведение серьезных мероприятий по снижению выбросов, но и организация систематического контроля за фоновым загрязнением воздуха вдали от промышленных районов [5].

Предстоит обеспечить контроль 200 веществ и 30 их комбинаций в атмосферном воздухе.

Наличие такого большого числа веществ ставит проблему определения перечня *приоритетных* аналитических задач, обеспечивающих как сеть контроля загрязнения атмосферы, так и сеть фоновых наблюдений. Речь идет о системе классификации аэроаналитических задач.

Существуют различные подходы к обоснованию перечня приоритетного ряда микрокомпонентов. В работе [6] рассматриваются различные типы микрокомпонентов с точки зрения их

физиологического эффекта на клетки. Отмечается важность контроля таких дыхательных ядов, как окись углерода и сероводород, а также обладающих сильной мутагенной и канцерогенной активностью — полициклических углеводородов. Автор подчеркивает, что важно учитывать не только механизмы воздействия микрокомпонентов на биохимические и биофизические процессы, но прежде всего масштабы их распространения и удельный вес в пределах биосферы.

Автор работы [7] рекомендует для однозначного оценивания приоритетности ряда микрокомпонентов в их действии на конкретные экосистемы разработать обобщенные показатели состояния этих экосистем. В работе [8] отмечается, что в основе проблемы формирования перечня приоритетных аналитических задач лежат принципиально противоположные тенденции. С одной стороны, постоянно возникает необходимость расширения перечня измеряемых микрокомпонентов, что связано не только с расширением списка выбрасываемых веществ, но и с постоянным ростом знаний в области состава выбросов, и их токсичности. С другой стороны, система мониторинга не может бесконечно расширять перечень наблюдаемых веществ, иначе это будет слишком дорогая и неоперативная система. Принимая во внимание основные задачи национальной системы при формировании приоритетного перечня определяемых микрокомпонентов, целесообразно исходить из распространенности веществ, их токсичности и значимости в местных выбросах. В работе [8] рассматривается один из возможных подходов к оценке приоритетности микрокомпонентов на примере, в частности, сети мониторинга загрязнения воздуха в городах. Автор вводит для этих целей понятие «коэффициента приоритетности»  $f$

$$f = \frac{\bar{c}_i}{\text{ПДК}_i} \cdot \frac{\bar{c}_j}{\text{ПДК}_j}$$

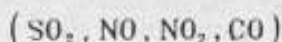
где  $\bar{c}_i$  и  $\bar{c}_j$  — средние годовые концентрации  $i$ - и  $j$ -микрокомпонентов в воздухе;  $\text{ПДК}_i$  и  $\text{ПДК}_j$  — соответствующие им предельно допустимые концентрации. Коэффициент  $f$  одновременно учитывает токсичность и относительный вклад  $i$ -го микрокомпонента в загрязнение воздуха в данном районе. При выборе опорного вещества автор предлагает исходить из критериев достаточной распространенности и надежности мониторинга.

Преимущество получаемых данных заключается в большой статистической достоверности по измеряемым микрокомпонентам.

Представляется очевидным, что на данном этапе перечень приоритетных молекулярных микрокомпонентов атмосферы должен состоять из веществ, включенных в международную

программу Глобальной системы мониторинга окружающей среды ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\Sigma \text{CH}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Hg}$ ),

веществ, выброс которых имеет массовый характер в городах



и веществ, имеющих достаточно большое местное значение в

целом ряде регионов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ )

Безусловно, основным направлением решения *приоритетных* аналитических задач является автоматизация наблюдений и прогнозирование уровня загрязнения атмосферного воздуха. Только такой путь развития обеспечит достоверный и систематический контроль качества атмосферы. Учитывая сложность создания совершенных автоматических приборов и автоматизированных систем, необходимость больших затрат на их внедрение и эксплуатацию, представляется целесообразным в настоящее время создание инструментальных комплексов двух типов:

1. Специальных автоматических средств САС (со шкалами в единицах концентрации измеряемого компонента) на приоритетные вещества;

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

Комплекс САС включает ряд автоматических хемилюминесцентных, оптико-акустических и кулонометрических газоанализаторов и создаваемую автоматизированную систему контроля загрязнения атмосферы АНКОС [9]. Что касается комплекса УЛАС, то с учетом опыта контроля воздушного бассейна в городах, наиболее целесообразной и эффективной представляется разработка и внедрение централизованной системы отбора и анализа проб воздуха на основе 10—20 региональных лабораторий, оснащенных такими универсальными лабораторными средствами, как хроматографы, хроматомассы, масс-спектрометры и спектрофотометры.

В настоящее время пробы отбираются в жидкие поглотители, не предназначенные для длительного хранения и пересылки. Поэтому возникает необходимость организации химических лабораторий во всех городах, где ведется наблюдения за загрязнением атмосферы [5]. На данном этапе — это сотни городов (около 400), а в ближайшем будущем — тысячи. Совершенно очевидно, что экономически и технически неэффективно создание большого числа небольших лабораторий. Они позволят организовать контроль только небольшого числа микрокомпонентов, обеспечить единство и правильность измерений будет практически невозможно (субъективность химических методов,



зависимость от качества реактивов), большая трудоемкость анализов потребует значительного штата химиков-аналитиков.

В связи с этим в настоящее время в СССР и за рубежом интенсивно разрабатываются новые методы отбора проб [5] с использованием твердых сорбентов, пригодных для хранения и пересылки проб воздуха в течение длительного времени.

Разработка системы метрологического обеспечения неприоритетных аналитических задач и комплекса УЛАС может вестись с единых позиций, независимо от того, какие объекты окружающей среды контролируются. В основе такой системы должны лежать метрологическое обеспечение шкал свойств или условных шкал универсальных приборов и разработка методик измерения химического и дисперсионного состава проб на основе ГОСТ 8.010-72. Возможность такого решения вытекает из особенностей измерения неприоритетных микрокомпонентов с помощью комплекса УЛАС (см. таблицу).

Признаки сравнения	САС (локальные и дистанционные)	УЛАС (упрощенные переносные и стационарные исследовательские)
Аналитические задачи	Приоритетные	Неприоритетные
Прооботбор	Непосредственное физическое измерение свойств проб	Предварительное преобразование и подготовка пробы с измерением ее объема и скорости пробоотбора
Эксплуатация	Автоматический автономный режим	Полуавтоматический или неавтоматический режим при участии оператора
Измерения	Непрерывные	Дискретные
Пространственный масштаб	Глобальный, континентальный, региональный, локальный	Локальный
Временной масштаб концентрации	Мгновенная, суточная, месячная, годовая	Средняя за время отбора проба
Метрологическое обеспечение	На основе общесоюзной поверочной схемы и комплекса средств высшей точности	На основе стандартизации и аттестации методик измерения на УЛАС в соответствии с ГОСТ 8.010-72

Решение аналитической задачи в этом случае осуществляется на неавтоматических или полуавтоматических средствах оператором, который может обеспечить соблюдение усло-

вий стандартизированной методики измерения. Специальные автоматические средства могут работать в течение длительного времени без вмешательства оператора, измерения концентрации приоритетных микрокомпонентов требуют обеспечения единства и правильности в национальном и международном плане, региональном и глобальном масштабе; повышаются требования к точности и воспроизводимости измерений рабочих приборов и измерительных систем, экономичности их эксплуатации, градуировки и поверки [10, 11].

Накопленный за прошедшее десятилетие опыт в области газоаналитических измерений, а также результаты исследований в теоретической метрологии убедительно свидетельствуют, что существует единственная возможность решения задачи обеспечения единства измерений. Она состоит в создании комплексов аппаратуры высшей точности для воспроизведения единицы концентрации молекулярных микрокомпонентов и централизованной передачи размера этой единицы от исходной аппаратуры рабочим приборам и системам с помощью различных образцовых измерительных средств [12].

Постановка и решение основных метрологических проблем диагностики состава атмосферы непосредственно связаны с особенностями, отличающими аэроаналитические измерения от наиболее близких им газованалитических.

Кратко эти принципиальные особенности и вытекающие из них задачи метрологического обеспечения сводятся к следующим:

1. Концентрация молекулярных микрокомпонентов атмосферы меняется по всем трем пространственным координатам и зависит от времени. При этом необходимо учитывать два аспекта:

а) имеют место вариации концентрации различного пространственного масштаба — от метров до тысячи километров, причем для разных веществ требуется разное пространственное разрешение;

б) различные микрокомпоненты имеют определенное «время жизни» в атмосфере, причем важно знать их суточный, месячный, годовой спектр концентрации, а также учитывать скорость их изменения.

Указанная специфика измеряемой физической величины определяет возможность решения проблем этого вида измерений, которые в силу больших пространственных масштабов рассматриваемых явлений нельзя решить одними локальными методами. Отсюда вытекает 2-я особенность.

2. Первостепенной задачей является разработка надежных дистанционных, в том числе аэрокосмических методов и средств, которые затем могли бы быть использованы для получения материалов по глобальному трехмерному полю концентрации. При этом необходимо обеспечить единый подход при разработке

измерительной аппаратуры и методов интерпретации данных измерений при зондировании атмосферы как с Земли, так и из космоса (с помощью экологических спутников, пилотируемых космических кораблей и орбитальных станций) [2].

Из 2-й особенности вытекают два важных условия:

а) получение надежной количественной информации о состоянии атмосферы с использованием дистанционных (аэрокосмических) методов обуславливает высокие требования к развитию теории переноса излучения, а также к точности определения количественных характеристик взаимодействия электромагнитного излучения со средой [2]\*.

б) для повышения точности и достоверности измерений необходима привязка результатов космического зондирования к опорным пунктам, на которых концентрация определяется прямыми методами с помощью локальных САС.

3. Важнейшая задача прямых методов и локальных САС — повышение достоверности измерений и получение непрерывной информации об уровнях концентрации микрокомпонентов — может быть реализована при условии создания сети автоматизированных стационарных и передвижных станций (системы станций слежения), причем весьма актуальным является рассмотрение путей повышения достоверности информации и специфических требований к свойствам и характеристикам системных средств измерений в непрерывно функционирующей системе.

4. Необходима разработка на основе непрерывно поступающей измерительной информации *прогнозов* уровня загрязнения воздушного бассейна для осредненного поля концентрации многих источников и оценки макромасштабных эффектов загрязнения. Важным элементом в разработке системы прогнозов являются испытания прогностических схем, с помощью которых ставится задача предотвращения загрязнения воздушного бассейна в период опасных метеоусловий, причем основой для уменьшения выбросов являются не измеренные, а прогностические концентрации микрокомпонентов.

Осуществление разработки и исследования различных моделей (в том числе в аэродинамических трубах) позволяет определить поле концентрации до строительства промышленных объектов. При этом весьма важной является разработка задачи «градуирования математических моделей» для прогнозирования уровней загрязнения атмосферы при предполагаемых масштабах выбросов и определенных метеоусловиях.

5. Актуальной проблемой является нормирование предельно допустимых концентраций (ПДК) на отдельные микрокомпоненты и суммации, в частности, установление дифференцированных по времени ПДК, так как исследования зависимости

\* См. также стр. 93.

времени наступления токсических эффектов от уровня концентрации подтверждают указанную необходимость.

6. Задачи развития измерений требуют сочетания методов и средств аналитической физики и аналитической биологии, так как последние позволяют непосредственно измерять воздействие микрокомпонентов на окружающую живую материю.

Перечень особенностей можно продолжить, однако, уже анализ перечисленных проблем свидетельствует о формировании нового направления в науке об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности [13].

Подтверждается положение о том, что процесс зарождения перспективных направлений на стыке отраслей науки в последние годы приобрел важную особенность, заключающуюся в том, что новые научные направления возникают, образно выражаясь, в «трехмерном пространстве» (аналитика, экология, физика атмосферы).

Из вышесказанного вытекает, что первоочередными задачами научной и прикладной метрологии в области аэроаналитических измерений являются:

- разработка теоретических основ (системы единиц и эталонов, теории погрешностей и надежности САС);

- разработка и совершенствование методов точных измерений параметров поля концентрации;

- создание комплексов аппаратуры высшей точности и образцовых средств;

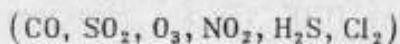
- разработка научных основ государственных испытаний САС и прогностических моделей;

- разработка методики и экспериментальное определение констант, характеризующих взаимодействие электромагнитного излучения с приоритетными молекулярными микрокомпонентами;

- стандартизация терминов и определений, методик оценки точности измерений и измерительных средств, методик поверки и контроля рабочих СИ;

- организация и осуществление государственной службы единства аэроаналитических измерений в СССР (поверка, госиспытания, анализ состояния измерений).

В соответствии с указанными задачами в 1976—1978 гг. НПО «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» выполнены исследования по разработке системы метрологического обеспечения комплекса САС и приоритетных аналитических задач на первые шесть молекулярных микрокомпонентов



для которых созданы отечественные специальные автоматиче-

ские средства — хемилюминесцентные, оптико-акустические и кулонометрические газоанализаторы. Один из возможных вариантов метрологического обеспечения САС со встроенными генераторами нулевых газов и поверочных смесей показан на рисунке.

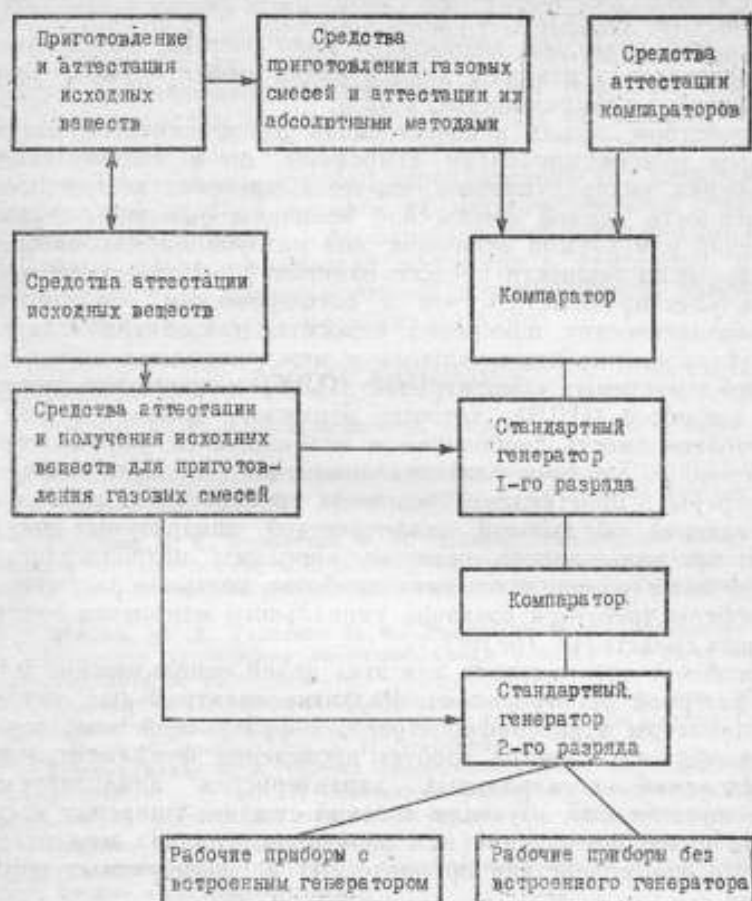


Схема метрологического обеспечения САС со встроенными генераторами нулевых газов и поверочных смесей

Верхнее звено представленной схемы включает комплекс абсолютных методов и средств аттестации газовых смесей. К таким методам можно отнести гравиметрический, ионометрический и др. Использование в верхнем звене совокупности различных физико-химических методов позволит существенно уменьшить влияние систематических погрешностей измерения.

Метрологические характеристики средств градуировки и поверки на всех уровнях поверочной схемы определяются требо-

ваниями к рабочим приборам. Погрешности последних составляют 10—20%.

Таким образом, стандартные генераторы 2-го разряда должны обеспечивать погрешность аттестации смесей не более 4—8%, а генераторы 1-го разряда 2—4%.

Установки высшей точности, в свою очередь, обеспечивают воспроизведение единицы концентрации молекулярных микрокомпонентов с погрешностью 1—2%.

Свойством, общим в качественном отношении всем молекулярным микрокомпонентам атмосферы, но в количественном отношении индивидуальным, является массовая концентрация. Размерность данной физической величины, для которой нормированы допускаемые погрешности средств измерений  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^3 \text{ мг/м}^3$ . Здесь уместно отметить, что к специфическим особенностям аэроаналитических измерений относится также законодательное установление национальных и международных норм: предельно-допустимых концентраций (ПДК) и предельно-допустимых выбросов (ПДВ), которые отражают взаимодействие и взаимозависимость требований и возможностей, определяемых современным уровнем развития аналитики, экологии и физики атмосферы. Сопоставление основных требований и анализ существующей образцовой аналитической аппаратуры показывают, что для полного решения проблемы метрологического обеспечения газоаналитических приборов контроля загрязнения атмосферы требуется создание уникального комплекса измерительных средств [14, 15, 16]\*.

Особенно перспективно для этих целей использование методов лазерной спектроскопии. Развитие спектральных методов и аппаратуры в ультрафиолетовой, инфракрасной и микроволновой областях спектра требует проведения фундаментальных исследований спектральных характеристик анализируемых микрокомпонентов, изучения явлений сжатия, уширения и смещения полос поглощения или излучения, анализа межмолекулярного взаимодействия приоритетных и неизмеряемых компонентов.

В заключение можно отметить, что настоящий период следует рассматривать как время формирования научных основ аэроаналитических измерений. Создаются первые специальные автоматические средства и система их метрологического обеспечения.

Основоположник отечественной метрологии Д. И. Менделеев предвидел остроту зарождавшихся в XIX веке в России экологических проблем и уже в 1859 г. на страницах журнала «Вестник промышленности» поставил задачи контроля источников загрязнения атмосферы.

\* См. также стр. 42, 85.

Быстрое развитие новейших физических методов исследования и контроля атмосферы, новые возможности использования разнообразных космических средств для установки измерительной аппаратуры, сочетание дистанционных и прямых методов измерений на основе специальных автоматических средств высокой точности и надежности позволяют надеяться, что измерительная информация, которая будет получена в ближайшие 10—20 лет, даст возможность ответить на все основные вопросы, которые поставлены перед наукой в связи с воздействием человека на атмосферу [1, 17].

Совершенствование средств аэроаналитических измерений и создание эффективной системы их метрологического обеспечения позволит осуществить необходимые исследования по моделированию физико-химических процессов в атмосфере и разработать на этой основе прогнозы взаимодействия экологических, социальных и экономических факторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Е. К. К проектированию природы. — Наука и жизнь, 1978, № 7.
2. Кондратьев К. Я., Григорьев А. А., Покровский А. Г. и др. Космическая дистанционная индикация малых газовых и аэрозольной компонент атмосферы. Изд. ЛГУ, 1974.
3. Гасилина Н. К., Ровинский Ф. Н. Национальная система мониторинга состояния окружающей среды в СССР. — Труды I Советско-английского симпозиума «Мониторинг состояния окружающей среды». Л. Гидрометеониздат, 1977.
4. Израэль Ю. А., Гасилина Н. К., Ровинский Ф. Я. Система наблюдения и контроля загрязнения природной среды в СССР. — Метеорология и гидрология, 1978, № 10.
5. Берлянд М. Е., Зайцев А. С. Исследования загрязнения атмосферы. — В сб. «Современные фундаментальные и прикладные исследования Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова», Л., 1978.
6. Ташмухамедов Б. А. Оценка приоритетного ряда загрязнителей с позиций физиолога. — Труды III Советско-американского симпозиума «Всесторонний анализ окружающей природной среды». Л. Гидрометеониздат, 1978.
7. Федоров В. Д. Оценка приоритета в ряду загрязнителей. — Труды III Советско-американского симпозиума «Всесторонний анализ окружающей природной среды». Л. Гидрометеониздат, 1978.
8. Ровинский Ф. Я. Обоснование приоритетного перечня веществ для мониторинга загрязнения окружающей среды и роль синтетических органических веществ. — Труды III Советско-американского симпозиума «Всесторонний анализ окружающей природной среды». Л. Гидрометеониздат, 1978.
9. Горелик Д. О., Красов В. И. Метрологические аспекты совершенствования рабочих средств измерения. — Труды Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова, вып. 421, 1979.
10. Горелик Д. О. Стандартные образцы молекулярных микрокомпонентов в системе метрологического обеспечения охраны окружающей атмосферы. — Тезисы докладов I Научного симпозиума стран-членов СЭВ по стандартным образцам. М., Изд-во стандартов, 1979.
11. Горелик Д. О., Гринберг А. Б., Конопелько Л. А. Особенности нормирования метрологических характеристик и поверки газоаналитических приборов АСКЗА. — Тезисы докладов Республиканской научно-технической кон-

ференции «Состояние и перспективы развития систем и приборов анализа состава веществ». Киев, НПО Приборпром, 1978.

12. Горелик Д. О. Метрологическое обеспечение автоматизированных систем контроля и прогнозирования уровней загрязнения атмосферы. — Тезисы докладов III Всесоюзной научно-технической конференции «Автоматизация контроля и прогнозирования уровней загрязнения атмосферного воздуха». Киев, НПО Приборпром, 1979.

13. Горелик Д. О. Метрологические проблемы аэроаналитических измерений. — Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Состояние и перспективы развития систем и приборов анализа состава веществ». Киев, НПО Приборпром, 1978.

14. Горелик Д. О., Конопелько Л. А., Тененбаум Б. Г. Принципы построения образцовых и исходных средств контроля загрязнения атмосферы. — Измерительная техника, 1977, № 12.

15. Горелик Д. О., Гельфонд Ю. В., Конопелько Л. А. Принципы создания методов и средств аттестации нулевых газов. — Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Состояние и перспективы развития систем и приборов анализа состава веществ». Киев, НПО Приборпром, 1978.

16. Горелик Д. О. Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений. М., Изд-во стандартов, 1976.

17. Кондратьев К. Я., Тимофеев Ю. М. Метрологическое зондирование атмосферы из космоса. Л., Гидрометеоиздат, 1978.

Поступила в редакцию 14.06.1979 г.



М. Ю. Горина, Л. П. Пискунова, Н. Б. Шор

НПО «ВНИИМ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА»

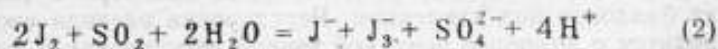
### УСТАНОВКА ВЫСШЕЙ ТОЧНОСТИ ТИПА ГУВТ-1 ДЛЯ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ КОНЦЕНТРАЦИИ ДВУОКСИ СЕРЫ И СЕРОВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ

В связи с задачами метрологического обеспечения приборов контроля содержания в атмосферном воздухе газов-загрязнителей — двуокиси серы и сероводорода — была разработана газоаналитическая установка высшей точности для измерения концентрации этих газов в воздухе.

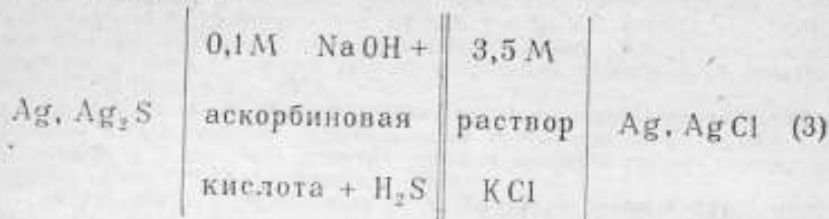
В соответствии с имеющимися образцовыми и рабочими средствами измерения установка имеет диапазоны измерения концентраций двуокиси серы 0—10 мг/м<sup>3</sup> и сероводорода 0—0,5 мг/м<sup>3</sup> с погрешностью не более ±3 и ±5% соответственно. Указанные диапазоны и точность измерений обеспечиваются применением ионометрического метода [1]. Определение сероводорода и двуокиси серы этим методом основано на измерении потенциалов индикаторных сульфидсеребряного (для H<sub>2</sub>S) или иодсеребряного (для SO<sub>2</sub>) электродов II рода после поглощения микроколичеств этих газов при барботировании через соответствующие растворы. Сероводород поглощается из смеси сероводорода с азотом раствором едкого натра. При поглощении происходит реакция с образованием сульфид-ионов



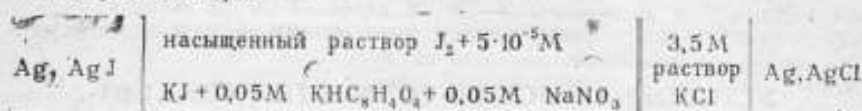
Двуокись серы поглощается из газовой смеси насыщенным раствором йода, при этом происходит реакция



Э. д. с., возникающая в гальваническом элементе при определении сероводорода



или двуокиси серы



измеряется как разность потенциалов индикаторного электрода (Ag, AgI или Ag, Ag<sub>2</sub>S) и хлорсеребряного электрода сравнения и описывается уравнением Нернста

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{zF} \lg a_1 \quad (5)$$

где  $E$  — э. д. с. элемента;  $E^{\circ}$  — стандартная э. д. с. элементов (3) или (4);  $a_1$  — активность сульфид- или иодид-ионов;  $z$  — заряд потенциалоопределяющего иона;  $2,303 RT/zF$  — температурный коэффициент уравнения Нернста.

Измерения проводятся в растворах с постоянной ионной силой (0,1 M), создаваемой добавкой инертного электролита, что позволяет определять концентрацию (а не активность) ионов и сохранять постоянство диффузионного потенциала [2].

Установка ГУВТ-1 состоит из блока получения газо-воздушной смеси, основной частью которого является диффузионный пленочный дозатор (в случае определения сероводорода) или диффузионная трубка (в случае определения двуокиси серы), блока термостатной ванны с электролитической ячейкой и блока измерения э. д. с. и регулирования температуры.

Принципиальная схема установки ГУВТ-1 изображена на рис. 1. Воздух после очистки в фильтрах 1 подается с помощью побудителей расхода 2 типа ПР-7, используемых в качестве компрессоров, в линию дозатора и в линию разбавления. Для стабилизации давления подаваемого воздуха предусмотрены ресиверы 3, представляющие собой емкости объемом 20—25 л. Из ресиверов воздух подается на маностаты 4, с помощью которых осуществляется регулировка расхода, а затем — на измерители расхода — реометры 6. При определении концентрации сероводорода азот поступает в линии дозатора и разбавления из баллонов под давлением. Регулировка расхода азота производится с помощью вентиля тонкой регулировки и маностатов.

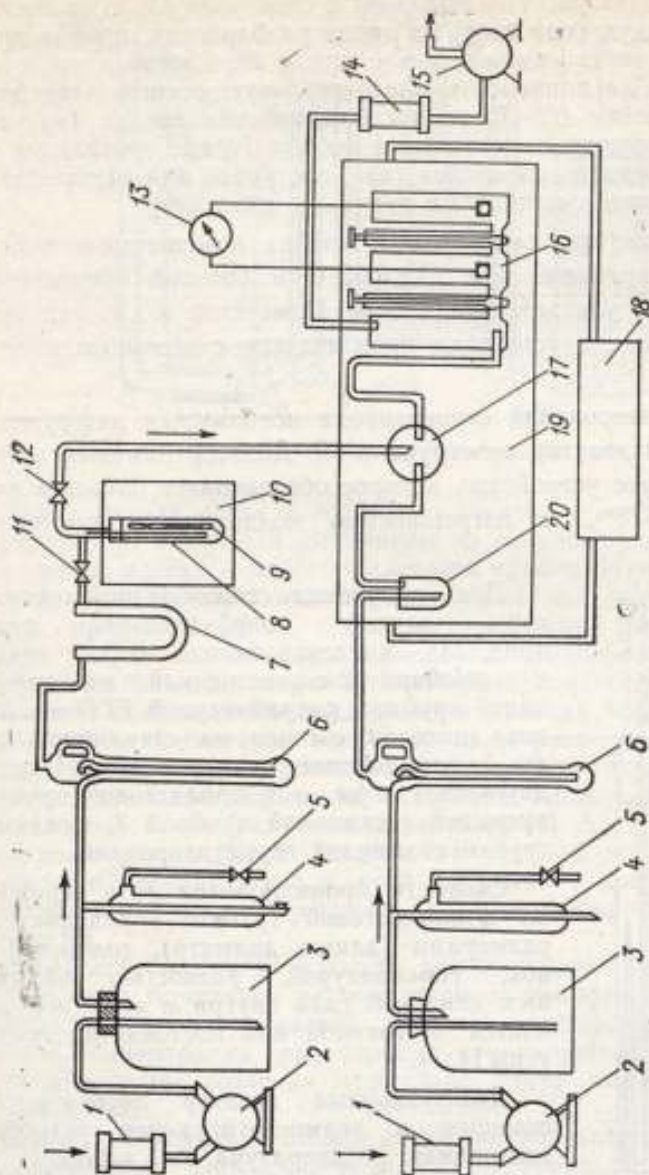


Рис. 1. Принципиальная схема установки ГУВТ-1 для определения  $\text{SO}_2$

В линию дозатора воздух проходит после реометра через осушитель 7 и поступает в диффузионный дозатор 8, помещенный в термостатирующее устройство 10, сдувает диффундирующий из дозатора газ и попадает в смеситель 17, куда поступает также воздух (или азот) из линии разбавления, пройдя предварительно через увлажнитель с водой 20. Газовоздушная смесь из смесителя попадает в поглотительную секцию электролитической ячейки 16. После поглощения газа воздух (или азот), пройдя ловушку со щелочью и фильтр 14, где происходит улавливание возможных следов газа, поступает для измерения объема в газовый счетчик 15 и далее — в атмосферу.

Увлажнитель, смеситель и ячейка помещены в ванну 19, термостатирование при  $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$  в которой обеспечивается с помощью ультратермостата 18. Измерение э. д. с. гальванического элемента установки производится с помощью потенциометра 13.

Для дозирования сероводорода использован диффузионный пленочный дозатор конструкции [3]. Дозатор помещен в термостатирующее устройство, которое обеспечивает нагрев в диапазоне  $20-70^\circ \text{C}$  с погрешностью поддержания температуры  $\pm 0,1^\circ \text{C}$ .

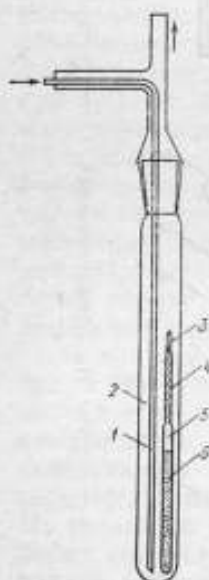


Рис. 2. Диффузионный дозатор

Для получения газообразной двуокиси серы служит диффузионный дозатор (рис. 2), представляющий собой стеклянную пробирку 2 с помещенной в нее диффузионной трубкой, разработанной ГГО им. Воейкова, которая состоит из стеклянной ампулы 5, заполненной примерно на  $3/4$  жидкой двуокисью серы, и фторпластовой трубки 4, закрытой стеклянной пробкой 3. Соединения трубки с ампулой герметизированы.

Скорость проникновения газа через стенки фторпластовой трубки определяется ее размерами (длина, диаметр), толщиной стенок, температурой, разностью парциальных давлений газа внутри и снаружи, и является постоянной при постоянстве температуры [4, 5].

Диффузионный дозатор двуокиси серы помещен в термостатирующее устройство, постоянная температура в котором поддерживается круглосуточно с погрешностью  $\pm 0,05^\circ \text{C}$ , или в сосуд Дьюара, заполненный льдом.

Градуировка (проверка функции) электродов и измерение э. д. с. производится в трехсекционной электролитической ячейке (рис. 3).

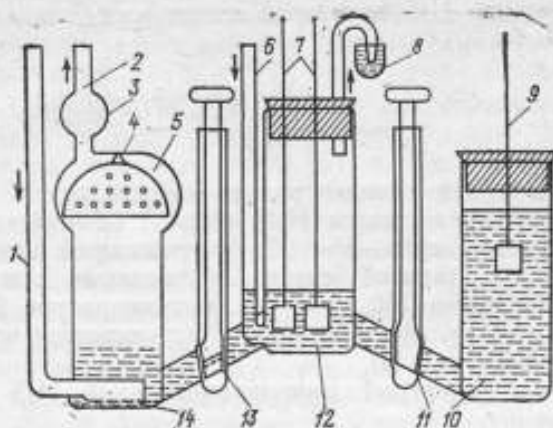


Рис. 3. Трехсекционная ячейка

Линии подачи азота и воздуха в дозатор и на разбавление на участке до смесителя выполнены из резиновых шлангов; от дозатора до ячейки — из фторпластовой трубки. Измерительные и регулирующие приборы скомпонованы на измерительном пульте, представляющем собой металлический шкаф-стойку.

При разработке методики измерений предварительно были установлены режимы термостатирования дозатора и ячейки, обеспечена стабильность поддержания расхода воздуха и герметичность всей системы, отградуированы реометры.

При определении сероводорода газом-носителем является азот, это позволяет избежать окисления кислородом воздуха сероводорода и сульфид-ионов в растворе [6]. Азот пропускают через ячейку до и после поглощения сероводорода, а также во время измерений э. д. с. С этой же целью в поглотительные растворы вводили антиоксидант — 1 мг аскорбиновой кислоты на 1 мл [6].

В качестве исходных веществ для получения сероводорода использовали тщательно растертую смесь сульфида цинка квалификации «ч.» и щавелевой кислоты квалификации «х.ч.». Нужной концентрации сероводорода добивались путем изменения температуры дозатора и расхода азота на разбавление (до 200 дм<sup>3</sup>/ч).

После дозирования газовой смеси поглотительный раствор под давлением азота переводили в измерительную секцию ячейки и измеряли э. д. с. Из равновесных значений э. д. с. выбирали последовательный ряд значений, полученных в течение 20—50 мин. и отличавшихся друг от друга не более чем на

0,3 мВ. Из них находили среднее арифметическое значение э.д.с. элемента  $E$ , по которому определяли концентрацию поглощенного сульфида с учетом его диссоциации.

Концентрацию  $H_2S$  в газовой смеси рассчитывали по формуле

$$\rho_{H_2S} = \frac{m M_{H_2S} v_p \cdot 10^3}{n V}, \text{ мг/м}^3 \quad (6)$$

где  $m$  — найденная концентрация сульфида,  $M$  (моль/л);  $M_{H_2S}$  — молекулярная масса  $H_2S$ , г/моль;  $v_p$  — объем поглотительного раствора, см<sup>3</sup>;  $V$  — объем прошедшей через поглотительный раствор газовой смеси, приведенный к нормальным условиям (давлению 760 мм.рт.ст. и температуре 20°С), дм<sup>3</sup>;  $n$  — число молей сульфида ( $n=1$ ), образующегося при реакции одного моля  $H_2S$  [см. (1)].

Результаты измерений микроконцентраций  $H_2S$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температура дозатора, °С	Время дозирования, мин.	Расход газовой смеси, дм <sup>3</sup> /ч	Объем газовой смеси, прошедшей через ячейку, дм <sup>3</sup>	Равновесная э.д.с., мВ	Концентрация $H_2S$ , мг/м <sup>3</sup>
20	90	190	290,6	674,26	0,038
40	18	125	37,0	713,10	0,770
25	30	110	54,9	692,92	0,850
25	30	180	90,0	701,70	0,988
25	32	60	30,5	693,63	1,420
25	30	200	101,2	712,10	1,610

Стабильность концентрации газовой смеси в течение дня, проверенная фотоколориметрическим методом, составляет для концентрации  $H_2S$  1 мг/м<sup>3</sup> — ±1%, для 0,2 мг/м<sup>3</sup> — ±2,5%.

Воспроизводимые результаты могут быть получены только при условии полной герметичности системы, находящейся под давлением азота.

Погрешность измерений определялась в соответствии с ГОСТ 8.207—76 «Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений» и [7].

Из уравнения (5) видно, что погрешность возникает при измерении э. д. с. и температуры. Она возникает также, в соответствии с уравнением (6), из-за неточности измерения объема растворов при их приготовлении и расчета концентрации сульфида, а также из-за погрешности средств измерений и методической погрешности.

Оценка случайной погрешности не представляется возможной, так как в течение дня удастся провести одно измерение и, таким образом, получить результат однократного измерения. При однократных измерениях за относительную погрешность могут быть приняты доверительные границы неисключенной систематической погрешности [7]. Относительная погрешность при измерении концентрации  $H_2S$  составила  $\pm 4,3\%$ .

Проверка правильности получаемых на установке ГУВТ-1 результатов производилась аттестованным фотоколориметрическим методом определения концентрации  $H_2S$  в газовых смесях, для чего отбиралась последовательно часть газовой смеси. Как видно из табл. 2, концентрация  $H_2S$ , определенная потенциометрически на установке ГУВТ-1  $Q_{вп}$ , совпадает с данными фотометрических измерений  $Q_{вф}$ , имеющих погрешность  $\pm 5\%$ , в пределах суммы погрешностей методов.

Таблица 2

Концентрация $H_2S$ , мг/м <sup>3</sup>		$\frac{Q_{вф} - Q_{вп}}{Q_{вф}} \cdot 100, \%$
Определенная фотоколориметрическим методом $Q_{вф}$	Определенная ионометрическим методом $Q_{вп}$	
0,886	0,850	-3,40
0,975	0,992	+1,74
1,325	1,420	+7,17

При работе с двуокисью серы поступившая из диффузионной трубки  $SO_2$  сдувалась сухим чистым воздухом с расходом  $5 \text{ дм}^3/\text{ч}$ . Газовоздушная смесь, полученная путем смешения двух потоков воздуха: с загрязнителем ( $SO_2$ ) и чистого, — поступала в поглотительную секцию трехсекционной ячейки, где происходило взаимодействие  $SO_2$  с поглотительным раствором.

После дозирования газовой смеси поглотительный раствор поворотом крана переводили в измерительную секцию ячейки и измеряли э. д. с. через каждые 10—15 мин до получения ряда равновесных значений, отличавшихся не более чем на 0,4 мВ, затем находили среднее арифметическое значение э. д. с. эле-

мента, а по нему — увеличение концентрации иодид-ионов в растворе.

Концентрацию  $\text{SO}_2$  в газовой смеси рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{вSO}_2} = \frac{m M_{\text{SO}_2} V_p \cdot 10^3}{nV} \quad (7)$$

где  $m$  — увеличение концентрации иодид-ионов, моль/л;  $M_{\text{SO}_2}$  — молекулярная масса  $\text{SO}_2$ , г/моль;  $n$  — число молей иодида, образующихся при реакции одного моля  $\text{SO}_2$ ,  $n=2$  [см. (2)].

Различные режимы дозирования и найденные при этом концентрации  $\text{SO}_2$  представлены в табл. 3.

Таблица 3

Номер диффузионной трубки	Температура дозатора, °С	Расход газовой смеси, $\text{дм}^3/\text{ч}$	Концентрация $\text{SO}_2$ , $\text{мг}/\text{м}^3$
1	25	20	10,260*
1	25	30	2,720
1	25	75	0,910
2	23	30	0,890
2	23	50	0,330
2	23	60	0,300
2	0	30	0,184
2	0	170	0,035
2	0	210	0,025

\* При разгерметизированной трубке.

Относительная погрешность измерения концентрации  $\text{SO}_2$ , равная  $\pm 2,9\%$ , оценивалась так же, как и для  $\text{H}_2\text{S}$ .

Для подтверждения правильности результатов было проведено сравнение данных, полученных на установке ГУВТ-1 и абсолютным весовым методом. С этой целью производили периодическое взвешивание диффузионных трубок с интервалом в 12 дней на аналитических весах типа ВЛР-20 методом Менделеева [8], имеющим погрешность  $\pm 2\%$ . По данным взвешива-



ния рассчитывали производительность диффузионных трубок  $P_d$

$$P_d = \frac{\Delta P}{\tau}, \text{ МКГ/МИН} \quad (8)$$

где  $\Delta P$  — убыль массы трубки за время  $\tau$ , мкг;  $\tau$  — время между двумя взвешиваниями, мин.

Полученную весовым методом среднюю производительность трубки  $P_d$  сравнивали с производительностью  $P_n$ , полученной ионометрическим методом определения концентрации  $SO_2$  на установке ГУВТ-1 по формуле, выведенной из (7).

$$P_n = \frac{\Delta m M_{SO_2} V_P \cdot 10^3}{2 \tau_d}, \text{ МКГ/МИН} \quad (9)$$

где  $\tau_d$  — время дозирования газозооушной смеси, мин.

Результаты сличения представлены в табл. 4.

Таблица 4

Номер диффузионной трубки	Температура дозатора, °С	Производительность трубки, мкг/мин		$\frac{P_n - P_d}{P_n} \cdot 100$ , %
		$P_n$	$P_d$	
1	25	1,290	1,306	+1,3
2	23	0,354	0,355	+0,3
2	0	0,096	0,095	-1,0

Таким образом, сличение результатов, полученных на установке ГУВТ-1 и абсолютным весовым методом, показывает, что расхождение не превышает 1,3%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горина М. Ю. Исследование возможности применения ионометрического метода для измерения микроконцентрации химически активных газов в воздухе. — Труды метрологических институтов СССР, вып. 222 (282), Л., Энергия, 1978.
2. Новоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста, М., Мир, 1972.
3. Лийв Р. Г., Луйга П. О. Характеристика некоторых газопроницаемых ячеек для создания калибровочных смесей воздуха. — В сб. «Защита атмосферы от загрязнений. Методы определения загрязнений атмосферы», вып. 2, Вильнюс, Изд. АН Лит. ССР, 1974.
4. Методы получения газовых смесей для градуировки и проверки газоанализаторов загрязнения атмосферы в полевых условиях. — Метрология за рубежом. Под ред. А. Д. Власова, М., изд-во стандартов, 1977, № 17.
5. Получение и аттестация газовых смесей для контроля загрязнения окружающей среды в США и Японии. — Метрология за рубежом. Под ред. Г. С. Цеханского, М., Изд-во стандартов, 1976, № 9.
7. Рабинович С. Г. Погрешности измерений. Л., Энергия, 1978.
8. Гауэнер С. И., Кивилис С. С., Осокина А. П. и др. Измерение массы, объема и плотности. Изд-во стандартов, М., 1972.

Поступила в редакцию 6.06.1979 г.

## УСТАНОВКА ВЫСШЕЙ ТОЧНОСТИ ТИПА ГУВТ-2 ДЛЯ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРА И ОЗОНА В ВОЗДУХЕ

В целях метрологического обеспечения приборов контроля загрязнения атмосферы хлором и озоном была создана установка высшей точности для измерения микроконцентраций их в воздухе. В качестве метода измерения, лежащего в основе установки, был выбран ионометрический метод [1]. Поскольку образцовая установка для определения концентрации хлора и озона в воздухе типа УПО-2 имеет относительную погрешность  $\pm 10\%$  и диапазон измерений хлора 0—1,0 и озона—0—0,5 мг/м<sup>3</sup>, потребовалось создать установку высшей точности с относительной погрешностью не более  $\pm 3\%$  в диапазоне 0,01—1 мг/м<sup>3</sup>.

В данной статье приводятся результаты разработки и исследования газоаналитической установки высшей точности типа ГУВТ-2, предназначенной для получения и измерения микроконцентраций хлора и озона в воздухе. В связи с тем, что объектом исследований являлась газовоздушная смесь (мера концентрации), в задачу входило также создание микроконцентраций указанных газовоздушных смесей. Последние не могут надежно храниться в баллонах, так как хлор и озон являются сильными окислителями и агрессивны к большинству материалов. Одной из основных задач являлась разработка ионометрического метода измерения концентрации хлора и озона в воздухе.

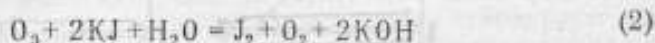
Принцип работы установки заключается в получении и аттестации газовоздушной смеси. Хлор или озон получают с помощью дозирующего устройства, из которого газ сдувается небольшим потоком воздуха. Образовавшийся поток газовой смеси затем разбавляется в смесителе воздухом-разбавителем. Полученная газовоздушная смесь поступает в измерительную ячейку, где газ поглощается при пропускании ее через поглощающий раствор. Находящиеся в ячейке ионоселективные

электроды позволяют измерять изменение активности (концентрации) ионов в растворе и тем самым определять концентрацию газа-загрязнителя в газовой смеси.

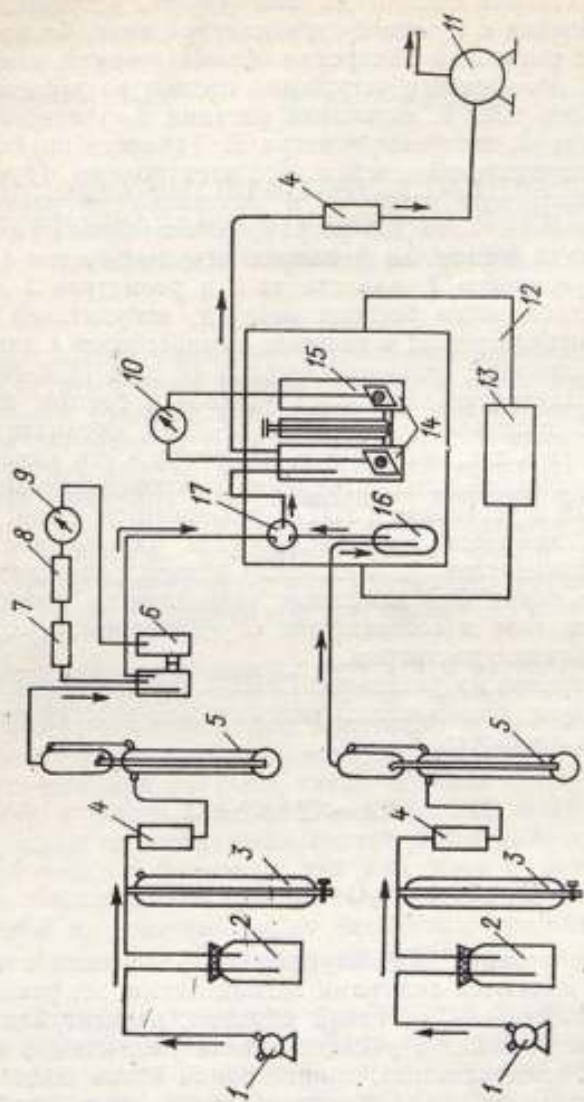
Принципиальная схема установки типа ГУВТ-2 показана на рисунке. Установка состоит из дозирующего устройства, измерительной ячейки с системой термостатирования, блока для регулирования расхода и измерения объема воздуха, измерительного блока. Дозирующее устройство состоит из дозатора электролитического типа 6, источника питания постоянного тока 7, сопротивления 8, микроамперметра 9. Термостатирующее устройство измерительной ячейки 15 с электродами 14 включает в себя термостатную ванну 12 и питающий ее ультратермостат 13 типа U-10. Блок для регулирования расхода и измерения объема воздуха состоит из фильтров для его очистки 4, увлажнителя 16, ресиверов 2, маностатов 3 и реометров 5 для поддержания стабильного расхода воздуха; побудителей расхода типа ПР-7, используемых в качестве компрессоров 1 для подачи воздуха в установку; газового счетчика 11 типа ГСБ-400 и смесителя 17. Измерительный блок установки состоит из потенциометра 10 постоянного тока типа Р-363-2, предназначенного для измерения э. д. с., и приборов, входящих в его комплект.

Ионометрический метод измерения микроконцентраций газа, используемый в установке ГУВТ-2, заключается в том, что при поглощении химически активного газа (хлора или озона) в растворе изменяется (уменьшается) концентрация ионов, реагирующих с газом. Это изменение эквивалентно концентрации поглощенного газа в соответствии с уравнением реакции взаимодействия газа с раствором.

Для измерения на установке ГУВТ-2 концентрации хлора и озона в воздухе использованы окислительно-восстановительные реакции их с раствором КJ



Аналогичные реакции используются в [2]. В связи с тем, что хлор и озон являются сильными окислителями, эти реакции протекают количественно, и, таким образом, концентрация хлора или озона, вступивших в реакцию, равна уменьшению концентрации КJ и, следовательно, концентрации ионов йода  $\text{J}^-$ . Для осуществления этих реакций газовой смеси барботируют через раствор КJ, где происходит поглощение газа. Уменьшение концентрации ионов йода измеряется ионометрическим методом — с помощью гальванического элемента с ионоселективным-подсеребряным электродом. При этом потенциал электро-



Принципиальная схема установки типа ГУБФ-2

да пропорционален логарифму активности иодид-ионов, согласно уравнению Нернста

$$E = E_0 - \frac{2,3 RT}{zF} \lg a_{I^-} \quad (3)$$

где  $E$  — потенциал электрода;  $E_0$  — стандартный потенциал электрода;  $\frac{2,3 RT}{zF}$  — коэффициент, равный 59 мВ при 25°С;  $a_{I^-}$  — активность ионов иода.

Для получения микроконцентраций хлора и озона в воздухе использовался электролиз растворов: в случае хлора — 25-процентный раствор LiCl, в случае озона — 20-процентный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [3]. Поскольку выход хлора и озона при электролизе не является 100-процентным, то количество выделяющихся газов не подчиняется закону Фарадея и не может быть рассчитано. Однако в определенных пределах оно остается постоянным для данного значения тока и изменяется приблизительно пропорционально току.

Была исследована стабильность работы электролизера-дозатора хлора и его выход по току. Последний определяли по отношению найденной массы хлора к рассчитанной по закону Фарадея при данном токе электролиза. С уменьшением тока выход хлора уменьшался: если при 290 мкА он составлял 76,2%, то при 8 мкА — 24,8%.

Стабильность работы дозатора исследовалась в течение месяца: с помощью аттестованного фотометрического метода определялась масса хлора, выделяемого дозатором при одном и том же токе электролиза (72,5 мкА) за одно и то же время. Выход хлора по току, равный 68,2%, колебался в пределах  $\pm 7\%$ . В связи с этим для измерений концентрации озона был применен дозатор [4], позволяющий получать более стабильную концентрацию газозоодушных смесей. При исследовании выхода по току озона, совместно с которым выделяется кислород [3], было найдено, что выход его снижается с уменьшением тока с 0,35% при 10 мА до 0,18% при 2 мА. При постоянных значениях тока (2,4 и 10 мА) выход озона колебался в пределах  $\pm 3\%$ . Наблюдаемая зависимость эффективности работы дозатора от изменения температуры окружающего воздуха (до +10°С) связана, по-видимому, с изменением растворимости газа в жидкости электролизера и может быть устранена термостатированием дозатора. Опытным путем были подобраны режимы электролиза для получения микроконцентраций хлора и озона в воздухе (табл. 1).

Таблица 1

Концентрация хлора в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	Ток электролиза, мкА	Расход воздуха дм <sup>3</sup> /ч	Концентрация O <sub>2</sub> в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	Ток электролиза, мА	Расход воздуха, дм <sup>3</sup> /ч
1,3	290	200	1,0	10	30
0,7	290	200	0,5	10	60
0,4	72	200	0,15	10	150
0,2	35	200	0,08	4	150
0,08	20	200	0,05	4	200
0,02	8	200	0,015	2	200

Для исследования стабильности концентрации газовой смеси в установке использовались реометры капиллярного типа, отградуированные по газовому счетчику типа ГСБ-400. Колебания расхода воздуха в линии дозатора, равного 4 дм<sup>3</sup>/ч, составляли 1,2%, а в линии разбавления при наибольшем (200 дм<sup>3</sup>/ч) и наименьшем (50 дм<sup>3</sup>/ч) расходах — 0,25 и 1,0% соответственно. Таким образом, нестабильность расхода воздуха и, следовательно, концентрации газовой смеси не превышает  $\pm 1,2\%$ .

Для сохранения постоянства концентрации поглотительного раствора исключалась возможность уноса воздухом воды путем предварительного увлажнения воздуха-разбавителя при температуре 25°С. Часть воздуха, проходящего через дозатор, увлажняется за счет паров воды над раствором в дозаторе, находящемся при комнатной температуре.

С целью исследования влияния примесей в воздухе было проведено измерение э.д.с. в поглотительном растворе  $5 \cdot 10^{-6}$  М КJ до и после пропускания воздуха с расходом 200 дм<sup>3</sup>/ч в течение 1,5 ч. Результаты отличались на 0,3—0,4 мВ, что свидетельствует об отсутствии влияния примесей как вследствие селективности электродов, так и за счет очистки воздуха фильтрами. Влияние кислорода воздуха на потенциал подсерберных электродов устранялось введением в растворы перед измерениями аскорбиновой кислоты в количестве 1 мг на 1 мл раствора. В течение 1 ч через поглотительный раствор  $5 \cdot 10^{-6}$  М КJ пропускали воздух при расходе 200 дм<sup>3</sup>/ч и измеряли э.д.с. после добавки аскорбиновой кислоты. Как показало сравнение с э.д.с. для градуировочного раствора, измеренная э.д.с. отличается не более чем на 0,3 мВ, т. е. влияние кислорода отсутствует.

Полнота поглощения газа из газовой смеси проверялась аттестованным фотоколориметрическим методом. После барботирования (или пропускания) через поглотительный раствор концентрацией  $10^{-4}$  М КJ газовоздушная смесь пропускалась в течение 30 мин через склянку Дрекселя с поглотительным раствором для фотометрического анализа (1% КJ). При этом расход хлоровоздушной смеси составлял  $200 \text{ дм}^3/\text{ч}$ , озонвоздушной —  $30 \text{ дм}^3/\text{ч}$ . При использовании фотометрического метода не было обнаружено «проскока» хлора до концентрации его в смеси  $2,7 \text{ мг}/\text{м}^3$ , что значительно превышает верхний предел измерения ( $1 \text{ мг}/\text{м}^3$ ). Для озона незначительный «проскок» наблюдался при концентрации озона  $1 \text{ мг}/\text{м}^3$  в воздухе, что также вдвое превышает требуемый диапазон.

При разработке методики измерений в качестве градуировочных и поглотительных растворов использовался раствор КJ с концентрацией не менее  $10^{-4}$  М для хлора и с концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  М для озона с постоянной ионной силой 0,1 М, создаваемой с помощью 0,1 М NaOH квалификации «х. ч.». В градуировочные растворы добавлялась аскорбиновая кислота (1 мг на 1 мл), в поглотительные растворы она вводилась только после поглощения газа (перед измерением) из-за сильного взаимодействия с хлором. Согласно [5], окислители быстрее и полнее реагируют с иодид-ионами при избытке последних. Экспериментально была установлена необходимость 5—6-кратного избытка иодид-ионов для полного поглощения хлора и 8—10-кратного — для озона.

Перед измерениями через газовую систему установки в течение 1,5 ч пропускали чистый воздух, а затем в течение 0,5—1 ч — газовоздушную смесь. Измерения э. д. с. в растворах проводили до установления равновесия, которому соответствовало значение э. д. с., стабильное в течение 1 ч. Измерялись объем газовой смеси, прошедшей через систему, атмосферное давление и температура воздуха.

Концентрацию газовой смеси рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{г}} = \frac{\Delta m M v \cdot 10^3}{n V_{\text{г}}}, \text{ мг}/\text{м}^3, \quad (4)$$

где  $\Delta m$  — разность концентраций иодид-ионов в растворе до и после поглощения, моль/л;  $M$  — молекулярная масса газа, г/моль;  $v$  — объем поглотительного раствора,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{г}}$  — объем газовой смеси, приведенный к нормальным условиям (760 мм рт. ст., 293 К);  $n$  — число молей иодид-ионов, участвующих в реакции ( $n=2$ ).

Значение  $\Delta E$  находили по формуле, полученной из уравнения Нернста

$$\Delta E = v (1g m_1 - 1g m_2) \quad (5)$$

где  $\Delta E$  — разность значений э. д. с., измеренных в поглотительном растворе до и после поглощения газа;  $\phi$  — угловой коэффициент в уравнении (3), найденный при градуировке электродов и равный 59 мВ при 25°С;  $m_1$  и  $m_2$  — концентрации поглотительного раствора до и после поглощения газа.

В табл. 2 приведены результаты измерений с применением хлоро- и озонвоздушной смеси. Из этих данных видно, что диапазон измеренных концентраций хлора составляет 0,015—1,3 мг/м<sup>3</sup> и озона — 0,016—1,0 мг/м<sup>3</sup>. Воспроизводимость получаемых на установке концентраций составляет ±2,5%.

Таблица 2

Концентрация поглотительного раствора, $m_1$ , М	Время дозирования $t$ , мин.	Объем газовой смеси $V_n$ , дм <sup>3</sup>	Разность э. д. с. до и после поглощения, $\Delta E$ , мВ	Концентрация после поглощения, $m_2$ , М	Разность концентраций до и после поглощения $\Delta m$ , М	Концентрация газовой смеси $\phi$ , мг/м <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7

Измерения с хлоровоздушной смесью

$2 \cdot 10^{-4}$	15	49,16	11,10	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	1,260
$2 \cdot 10^{-4}$	30	95,89	10,36	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$6,72 \cdot 10^{-5}$	0,597
$2 \cdot 10^{-4}$	30	93,62	14,08	$5,77 \cdot 10^{-5}$	$4,23 \cdot 10^{-5}$	0,375
$2 \cdot 10^{-4}$	30	96,60	14,98	$5,56 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	0,394
$2 \cdot 10^{-4}$	30	92,17	14,02	$5,77 \cdot 10^{-5}$	$4,23 \cdot 10^{-5}$	0,375
$2 \cdot 10^{-4}$	30	90,98	14,96	$5,56 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	0,394
$2 \cdot 10^{-4}$	30	87,64	12,29	$6,17 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-5}$	0,341
$2 \cdot 10^{-4}$	30	94,01	4,00	$8,55 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	0,130
$2 \cdot 10^{-4}$	60	139,15	4,03	$8,54 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,0648
$2 \cdot 10^{-4}$	60	166,00	4,10	$8,51 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	0,0662
$2 \cdot 10^{-4}$	120	371,70	8,44	$7,18 \cdot 10^{-5}$	$2,89 \cdot 10^{-5}$	0,0626
$2 \cdot 10^{-4}$	120	381,11	1,86	$9,30 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,0153



1	2	3	4	5	6	7
Измерения с озоновоздушной смесью						
$1 \cdot 10^{-4}$	30	16,34	7,60	$7,42 \cdot 10^{-5}$	$2,58 \cdot 10^{-5}$	1,032
$1 \cdot 10^{-4}$	30	15,42	7,97	$7,33 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	1,068
$1 \cdot 10^{-4}$	30	27,23	7,68	$7,42 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	0,499
$1 \cdot 10^{-4}$	30	31,11	6,94	$7,63 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	0,474
$1 \cdot 10^{-4}$	30	31,36	7,16	$7,57 \cdot 10^{-5}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	0,486
$1 \cdot 10^{-4}$	30	71,30	5,34	$8,12 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$	0,150
$1 \cdot 10^{-4}$	30	69,10	5,34	$8,04 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	0,157
$1 \cdot 10^{-4}$	30	73,93	5,31	$8,13 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$	0,150
$1 \cdot 10^{-4}$	30	76,17	4,76	$8,10 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-5}$	0,152
$1 \cdot 10^{-4}$	60	150,65	5,60	$8,07 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$	0,0769
$1 \cdot 10^{-4}$	60	156,65	4,27	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,0799
$1 \cdot 10^{-4}$	60	148,42	5,41	$8,08 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$	0,0764
$1 \cdot 10^{-4}$	60	192,43	5,42	$8,10 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-5}$	0,0569
$1 \cdot 10^{-4}$	60	199,53	4,82	$8,29 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,0513
$1 \cdot 10^{-4}$	60	198,76	4,79	$8,30 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	0,0510
$5 \cdot 10^{-4}$	60	199,01	2,87	$4,48 \cdot 10^{-5}$	$0,54 \cdot 10^{-5}$	0,0161
$5 \cdot 10^{-4}$	60	200,52	3,15	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$0,56 \cdot 10^{-5}$	0,0168
$5 \cdot 10^{-4}$	60	200,65	3,10	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$0,56 \cdot 10^{-5}$	0,0168

Погрешность измерений на установке ГУВТ-2 оценивалась из уравнений (3)—(5). Неисключенная систематическая погрешность измерений концентрации газовой смеси складывается из погрешности измерения и нестабильности температуры в ячейке  $\theta_T$ ; нестабильности потенциала электродов в равновесном состоянии, как при градуировке  $\theta_{гр}$ , так и в поглотельном растворе после поглощения  $\theta_{пм}$ ; неисключенных остатков методических погрешностей — уноса воды вследствие недоувлажнения воздуха в дозаторе из-за разности температур в ячейке ( $25^\circ\text{C}$ ) и в дозаторе ( $20^\circ\text{C}$ )  $\theta_y$ ; неполноты поглощения газа  $\theta_{пг}$ ; возможных побочных реакций  $\theta_{пр}$ ; погрешности

приготовления растворов  $\theta_p$ ; аппаратурной погрешности газового счетчика  $\theta_e$ ; потенциометра  $\theta_e$ ; измерения атмосферного давления  $\theta_d$  и температуры воздуха  $\theta_t$ . Эти погрешности составляют: для определения хлора  $\theta_T=0,07$ ;  $\theta_{ГР}=\theta_{ИЗМ}=1,6$ ;  $\theta_V=1$ ;

$$\theta_e=0,002; \theta_n=0,1; \theta_p=0,3; \theta_d=0,02$$

$$\text{и } \theta_t=0,03\%, \text{ где } \theta_n=\theta_y-\theta_{ИЗМ}=\theta_{ГР}.$$

Доверительные границы неисключенной систематической погрешности  $\theta$  находим по формуле

$$\theta = K \sqrt{\frac{n}{\sum_{i=1}^n \theta_i}} \quad (6)$$

принимая  $P=0,95$  и распределение равномерным ( $k=1,1$ ). Отсюда

$$\theta = 1,1 \sqrt{2\theta_T^2 + \theta_{ГР}^2 + \theta_{ИЗМ}^2 + \theta_e^2 + 3\theta_n^2 + \theta_p^2 + \theta_d^2 + \theta_t^2 + \theta_V^2} \quad (7)$$

Подставляя значения  $\theta_i$ , получим  $\theta = \pm 2,75\%$ . При определениях концентраций озона в формуле (7) вместо  $3\theta_n^2$  следует подставить  $2\theta_n^2 + \theta_{ИЗМ}^2$ , так как  $\theta_{ИЗМ}$  в этом случае (для концентрации  $1 \text{ мг/м}^3$ ) равна  $0,8\%$ , а  $\theta_n = \theta_y = \theta_{ГР}$ . Доверительные границы неисключенной систематической погрешности, вычисленные по формуле (7), для измерений в случае озона составляют  $\theta = \pm 2,88\%$ .

Вследствие того, что на установке ГУВТ-2 могло быть проведено лишь одно измерение в день, случайная погрешность не была оценена. Кроме того, она неизбежно включает в себя воспроизводимость концентрации, создаваемой на установке. Поэтому границы погрешности результата измерений, как однократных, оценивались по доверительным границам систематической погрешности (6), не превышающим для обоих газов  $\pm 3\%$ .

Для подтверждения правильности результатов измерений было проведено сравнение полученных данных с данными фотометрического метода. Результаты сличений как по концентрациям газоздушных смесей, так и по массе газа, выделенного дозатором, приведены в табл. 3. Погрешность измерений концентрации хлора, проведенных фотометрическим методом, составляет  $\pm 5,5\%$ , озона —  $\pm 7\%$ .

Из табл. 3 видно, что расхождение результатов не превышает суммы погрешностей обоих методов ( $\pm 8,5$  для хлора и  $\pm 10\%$  для озона).

Таблица 3

Концентрация газа в смеси, мг/м <sup>3</sup>		$\frac{Q_{н\alpha} - Q_{н\phi}}{Q_{н\phi}}$ , %	Масса газа в смеси, мг		$\frac{m_{\alpha} - m_{\phi}}{m_{\phi}}$ , %	Газ
Определенная фотометрическим методом $Q_{н\alpha}$	Определенная понометрическим методом $Q_{н\phi}$		Определенная понометрическим методом $m_{\alpha}$	Определенная фотометрическим методом $m_{\phi}$		
0,288	0,282	+2,1	0,065	0,071	-8,5	Хлор
0,300	0,287	+4,5	0,060	0,064	-6,9	То же
—	—	—	0,030	0,032	+6,3	>
—	—	—	0,024	0,024	0	>
—	—	—	0,012	0,012	0	>
—	—	—	0,0053	0,0052	+2,0	>
0,389	0,355	+8,7	0,0155	0,0150	+3,3	Озон
0,499	0,516	-3,4	0,0160	0,0155	+3,2	То же
0,474	0,500	-5,5	0,0118	0,0121	-2,5	>
0,486	0,496	-2,1	0,0115	0,0106	+8,5	>
—	—	—	0,0032	0,0034	-5,9	>
—	—	—	0,0034	0,0033	+2,9	>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горина М. Ю. Исследование возможности применения понометрического метода для измерения микроконцентраций химически активных газов в воздухе. — Труды метрологических институтов СССР, вып. 222 (282), Л., Энергия, 1973.

2. Mascini M., Muratori T. Continuous measurement of sulfur dioxide and total oxidant as atmospheric pollutants by means of an iodide membrane electrode. — Ann. di Chim., 1975, v. 65, № 5.

3. Федотьев Н. П., Алабышев А. Ф., Роткина А. Л. и др. Прикладная электрохимия. Л., Госхимиздат, 1962.

4. Гришакова Т. Е., Лойко Л. Д., Пархоменко Г. В. и др. Подготовка поверочных и градуировочных смесей, содержащих микроконцентрации хлора электрохимическим методом. — Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), М., Изд-во стандартов, 1975.

5. Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., Химия, 1972.

6. Рабинович С. Г. Погрешности измерений. Л., Энергия, 1978.

Поступила в редакцию 6.06.1979 г.

### УСТАНОВКА ВЫСШЕЙ ТОЧНОСТИ ТИПА ГУВТ-3 ДЛЯ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ КОНЦЕНТРАЦИИ ДВУОКСИ АЗОТА В ВОЗДУХЕ

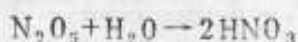
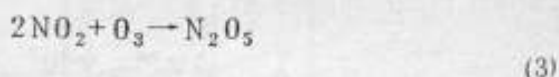
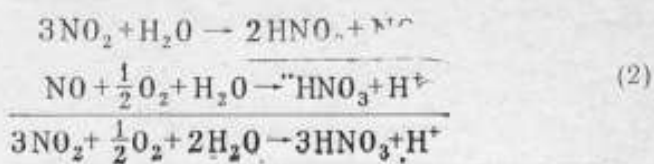
Одними из наиболее распространенных газов-загрязнителей атмосферы являются окислы азота, содержащиеся не только в выбросах промышленных предприятий, но и в выхлопных газах всех видов автотранспорта и авиации. Для анализа в атмосферном воздухе содержания  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  разработан хемилюминесцентный газоанализатор класса 20 с диапазонами измерения: от 0 до  $5,4 \text{ мг/м}^3$  окиси азота и от 0 до  $9,0 \text{ мг/м}^3$  двуокиси азота. Для метрологического обеспечения подобных приборов и контроля содержания  $\text{NO}_2$  как в атмосфере, так и в воздухе производственных помещений потребовалось создание газоаналитической установки высшей точности (с погрешностью  $\pm 3\%$ ), предназначенной для приготовления и аттестации исходных (эталонных) газовойздушных смесей.

Рассмотрим результаты разработки и исследования ионометрического метода и установки типа ГУВТ-3 для измерения микроконцентраций двуокиси азота в воздухе. Обоснование выбора этого метода приведено в работе [1]. Метод измерения микроконцентраций двуокиси азота заключается в определении зависимости потенциала нитрат-селективного электрода, погруженного в раствор, от активности ионов  $\text{NO}_3^-$ , образующихся при поглощении этим раствором  $\text{NO}_2$  из газовойздушной смеси, в соответствии с уравнением Нернста [2]

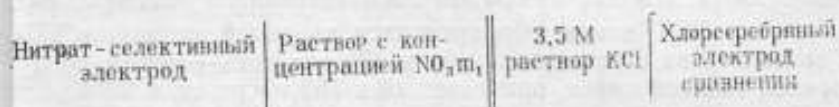
$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg a_i \quad (1)$$

где  $E$  — потенциал электрода;  $E_0$  — стандартный потенциал;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, К;  $z$  — заряд иона;  $F$  — число Фарадея;  $a_i$  — активность иона в растворе.

При пропускании смеси  $\text{NO}_2$  с воздухом через раствор происходит гидролиз  $\text{NO}_2$ , при котором образуется  $\text{NO}$ . При достаточном количестве кислорода [3] или озона [4] в растворе образуются ионы  $\text{NO}_3^-$



Электрохимическую цепь схематически можно представить следующим образом:



Если измерить э. д. с. цепи (4)  $E_1$  в растворе с известной концентрацией  $m_1$ , затем пропустить газовую смесь, содержащую  $\text{NO}_2$ , через раствор и после этого измерить э. д. с.  $E_2$ , то изменение э. д. с.  $\Delta E$  будет соответствовать увеличению концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$  в растворе за счет поглощения  $\text{NO}_2$ .

В соответствии с уравнением Нернста

$$E_1 = E_0 + 59 \lg m_1 + 59 \lg \gamma_1 - E_{\text{э.с.}} + E_{\text{д}} \quad (5)$$

$$E_2 = E_0 + 59 \lg m_2 + 59 \lg \gamma_2 - E_{\text{э.с.}} + E_{\text{д}} \quad (6)$$

где  $E_0$  — стандартный потенциал нитрат-селективного электрода;  $m_1$  и  $m_2$  — концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$  в растворе до и после поглощения;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — коэффициенты активности  $\text{NO}_3^-$  ионов до и после поглощения;  $E_{\text{э.с.}}$  — потенциал хлорсеребряного электрода сравнения в 3,5 М растворе КСl;  $E_{\text{д}}'$  и  $E_{\text{д}}$  — диффузный потенциал до и после поглощения; 59 мВ — температурный коэффициент для одновалентных ионов при 25° С.

Градуировочные и поглотительные растворы готовились таким образом, чтобы ионная сила была постоянной и равнялась

0,1 М; в этом случае можно считать  $\gamma_1 = \gamma_2$ . Кроме того,  $m_1$  выбиралась близкой по значению к  $m_2$  и тогда  $E'_d = E''_d$

В соответствии с этим  $\Delta E = E_2 - E_1 = 59 \lg m_2 - 59 \lg m_1$   
откуда

$$\lg m_2 = \lg m_1 + \frac{\Delta E}{59} \quad (7)$$

Определив концентрацию  $m_2$  и  $\Delta m = m_2 - m_1$ , можно рассчитать концентрацию  $\text{NO}_2$  в воздухе

$$\rho_{\text{н}} = \frac{\Delta m M_{\text{NO}_2} \nu \cdot 10^3}{n V_0}, \text{ мг/м}^3, \quad (8)$$

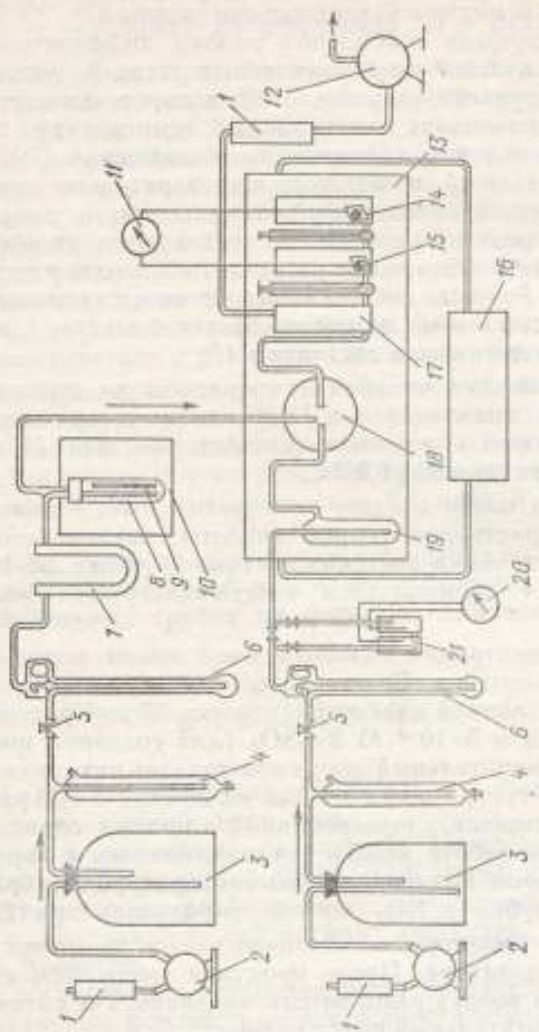
где  $\Delta m$  — изменение концентрации поглотительного раствора после поглощения  $\text{NO}_2$ , М;  $M_{\text{NO}_2}$  — молекулярная масса двуокиси азота, г/моль;  $\nu$  — объем поглотительного раствора,  $\text{см}^3$ ;  $n$  — число  $\text{NO}_2^-$ -ионов, образующихся из одной молекулы  $\text{NO}_2$ , в соответствии с реакциями (2) и (3)  $n=1$ ;  $V_0$  — объем пропущенной газовой смеси, приведенный к 760 мм рт. ст. и  $20^\circ \text{C}$ ,  $\text{дм}^3$ .

Принцип работы установки заключается в создании газовой смеси с помощью диффузионного дозатора, в котором находится диффузионная трубка, заполненная жидкой двуокисью азота. При условии поддержания постоянной температуры трубка с  $\text{NO}_2$  имеет стабильную скорость диффузии. Непрерывно выделяющееся постоянное количество двуокиси азота сдувается непрерывным потоком воздуха, а образовавшийся поток разбавляется в смесителе чистым воздухом. В смеситель поступает также озон, необходимый для окисления  $\text{NO}$ , получающейся при гидролизе  $\text{NO}_2$ . Газовоздушная смесь подается в ячейку, в которой  $\text{NO}_2$  поглощается раствором.

Нитратные электроды, находящиеся в ячейке, позволяют определить изменение потенциала, зависящее от концентрации ионов  $\text{NO}_2^-$  в растворе. Объем газовой смеси, прошедшей через ячейку, измеряется газовым счетчиком.

В процессе работы расход воздуха через дозатор двуокиси азота остается постоянным, равным  $5 \text{ дм}^3/\text{ч}$ , расход воздуха через электролизер — источник озона составляет также  $5 \text{ дм}^3/\text{ч}$ . Для получения газовой смеси с разным содержанием  $\text{NO}_2$  расход воздуха-разбавителя меняется в пределах от 20 до  $200 \text{ дм}^3/\text{ч}$ .

Принципиальная схема установки ГУВТ-3 приведена на рисунке. Установка состоит из газовой линии дозатора двуокиси азота, газовой линии воздуха-разбавителя, термостатирующего



Принципиальная схема установки типа ГВВТ-3

устройства дозатора, термостатной ванны с измерительной ячейкой, дозатора озона с блоком питания и потенциометра для измерения э. д. с. электрохимической цепи [4].

Линии дозатора и воздуха-разбавителя включают в себя побудители расхода, работающие как компрессоры 2, ресиверы 3, маностаты 4, реометры 6, трехходовые краны 5.

Для обеспечения стабильной работы диффузионная трубка с двуокисью азота 9 помещается в дозатор 8, установленный в термостатирующее устройство 10, которое позволяет круглосуточно поддерживать постоянную температуру  $27 \pm 0,05^\circ \text{C}$ . С целью исключения возможности увлажнения  $\text{NO}_2$  в трубке воздух, подаваемый в дозатор, предварительно пропускается через осушитель 7, заполненный силикагелем.

В линии воздуха-разбавителя установлен увлажнитель 15 для исключения уноса воды из поглотительного раствора потоком воздуха. Газовые смеси смешиваются в смесителе 18. В начале и в конце газовых линий находятся фильтры 1, объем смеси определяется газовым счетчиком 12.

Для исключения влияния температуры на потенциал электродов измерительная ячейка 17 помещена в термостатную ванну 13, в которой с помощью ультра термостата 16 поддерживается температура  $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ .

Дозатором озона служит электролизер 21, заполненный 20-процентным раствором серной кислоты, питание его осуществляется от источника постоянного тока 20 типа Б5-10. Для измерения э. д. с. используется потенциометр 16 типа Р-363-3 класса 0,005.

Микроконцентрация газовой смеси определялась по следующей методике. В измерительный и поглотительный сосуды трехсекционной ячейки наливалось  $30 \text{ см}^3$  раствора  $10^{-4}$ – $10^{-5} \text{ M NaNO}_3$  и  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  (для создания ионной силы 0,1 M). В измерительный сосуд помещались нитрат-селективные электроды. В третий сосуд ячейки наливался 3,5 M раствор KCl, туда же помещался хлорсеребряный электрод сравнения. Подготовленная к работе ячейка устанавливалась в термостатную ванну, в которой поддерживалась температура  $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ . Диффузионная трубка с  $\text{NO}_2$  термостатировалась при  $27 \pm 0,05^\circ \text{C}$ .

В течение полутора часов проводилась продувка воздухом смесителя и дозатора. После продувки смесь  $\text{NO}_2$  с воздухом из дозатора и воздух-разбавитель подавались в смеситель, а из него — в поглотительный сосуд ячейки.

В измерительном сосуде ячейки определялся потенциал электродов  $E_1$  в градуировочном растворе с известной концентрацией до получения равновесной э. д. с. в течение 1 ч (колебания э. д. с. не превышали 0,4 мВ). Затем в поглотительном растворе после поглощения  $\text{NO}_2$  из газовой смеси аналогичным образом определялся потенциал  $E_2$ .



По уравнению

$$E = E_0 + \theta \lg m_1 \gamma_1 \quad (9)$$

полученному из (1) (где  $E_0$  — стандартный потенциал ячейки;

$\theta = \frac{2,3 RT}{zF}$  — угловой коэффициент) при различных значениях концентрации  $m_1$  из экспериментальных данных методом наименьших квадратов вычислялся угловой коэффициент  $\theta$ . Он составил 58,8 мВ, т. е. был близок к теоретическому, равному 59 мВ. По полученным значениям  $E_1$ ,  $E_2$  и  $\theta$  из (8) определялась концентрация газовой смеси.

По такой методике можно проводить анализ смеси с концентрацией  $\text{NO}_2$  менее 2 мг/м<sup>3</sup>, так как при более высоких концентрациях резко увеличивается время установления равновесного потенциала после поглощения  $\text{NO}_2$  (до 3—4 ч).

При более высоких концентрациях  $\text{NO}_2$  в результате гидролиза, в соответствии с реакцией (2), возрастает количество  $\text{NO}$ , на полное окисление которого до  $\text{NO}_2^-$  кислородом воздуха требуется длительное время [5]. Для ускорения этого процесса в воздух-разбавитель добавлялся озон, получаемый электролитическим методом. В этих условиях время установления равновесного потенциала уменьшалось в 2,5 раза и составляло 1—1,5 ч.

Из экспериментальных данных определялась не только концентрация газовой смеси, но и скорость диффузии  $\text{NO}_2$  из диффузионных трубок по формуле, выведенной из формулы (8)

$$D = \frac{\Delta m_{\text{NO}_2} \cdot V \cdot t_0}{\tau} \quad (10)$$

где  $D$  — скорость диффузии, мкг/мин;  $\tau$  — время поглощения  $\text{NO}_2$  из газовой смеси, мин.

В табл. 1 приведены результаты измерений, полученные в диапазоне концентраций 0,013—13,6 мг/м<sup>3</sup> путем изменения расхода воздуха на разбавление и применения диффузионных трубок с различными скоростями диффузии, разработанных ГГО им. Воейкова.

При исследовании установки была произведена оценка влияния различных факторов на погрешность измерений: примесей в воздухе-разбавителе, уноса воды из поглотительного раствора за счет увлажнения воздуха, побочных реакций, «проскока»  $\text{NO}_2$  при больших концентрациях, примесей нитратов в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  «х. ч.».

Расчетным путем была определена относительная погрешность результатов однократных измерений на установке как

доверительные границы неисключенной систематической погрешности; она не превышает  $\pm 3\%$ .

Таблица 1

Начальная концентрация раствора $m_1 \cdot 10^3 M$	Приведенный расход на разбавление, $dm^3/t$	Время поглощения $\tau$ , мин	Приведенный объем газовой смеси $V_0$ , $dm^3$	Изменение потенциала $\Delta E$ , мВ	Концентрация после поглощения $m_2 \cdot 10^3 M$	Приведенная концентрация смеси $Q_0$ , $mg/m^3$	Скорость диффузии $D$ , $mkг/мин$
1	100	60	99,8	2,32	1,096	0,0133	0,02219
1	50	60	43,0	2,34	1,098	0,0269	0,02242
1	20	60	20,8	2,33	1,097	0,0694	0,02231
1	200	30	94,8	18,70	3,145	0,2840	0,9720
1	100	30	47,8	19,25	3,147	0,5930	0,9770
1	50	30	23,3	18,72	3,107	1,1610	0,9680
10	200	30	107,5	23,20	35,269	3,4850	11,6150
10	100	30	43,3	22,80	34,980	6,9830	11,4900
10	50	30	24,6	22,85	34,760	13,6710	11,3900

Скорость диффузии трубок с  $NO_2$ , используемых в установке в качестве источника двуокиси азота, определялась не только ионометрически по формуле (10), но и абсолютным весовым методом. Для аттестации диффузионных трубок весовым методом использовались аналитические весы типа ВЛР-20 с погрешностью  $\pm 0,04$  мг при исключении составляющей погрешности от неравноплечести весов за счет использования при взвешивании метода Менделеева [6].

Скорость диффузии, определяемая весовым методом, рассчитывалась по формуле

$$D = \frac{\Delta m}{\Delta \tau} \quad (11)$$

где  $\Delta m$  — убыль массы трубки между двумя взвешиваниями, мг;  $\Delta \tau$  — время между двумя взвешиваниями (с точностью до 3 мин), мин.

Весовым методом были аттестованы использованные в установке диффузионные трубки со скоростью диффузии от 0,02 до 11,5 мг/мин. Результаты сравнения данных по скоростям диф-

фузии, полученных ионометрическим методом  $\bar{D}_n$  и абсолютным весовым методом  $\bar{D}_w$ , приведены в табл. 2.

Таблица 2

Ионометрический метод		Весовой метод		$\Delta D = D_w - D_n$	$\frac{\Delta D \cdot 100}{D_n}, \%$
$D_n$ , мкг/мин	Погрешность измерения, %	$D_w$ , мкг/мин	Погрешность измерения, %		
11,4980	±2,8	11,4510	±1,0	0,0470	0,41
0,9720	±2,8	0,9700	±1,0	0,0020	0,24
0,0223	±2,8	0,0229	±17,0*	0,0006	2,73

\* Большая погрешность взвешивания (±17%) для трубки с минимальной скоростью диффузии получена из-за крайне малой убыли массы во времени.

Из табл. 2 видно, что сходимость результатов измерений для обоих методов находится в пределах погрешностей более точного метода. Полученные результаты также показывают, что ионометрический метод не имеет существенных систематических погрешностей.

В дальнейшем предусматривается увеличение точности измерений на установке ГУВТ-3 за счет повышения стабильности потенциала электродов в равновесном состоянии. Предполагается также повысить эффективность измерений путем использования цифropечатающих устройств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горина М. Ю. Исследование возможности применения ионометрического метода для измерения микроконцентраций химически активных газов в воздухе. — Труды метрологических институтов СССР, вып. 222 (282), Л., Энергия, 1978.
2. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Л., Химия, 1968.
3. Реми Г. Курс неорганической химии. М., Мир, 1972.
4. Martini R. D. Determination of Nitrogen Dioxide and Nitric Oxide in the parts per Million Range in Flowing Gaseous Mixtures by Means the Nitrate — Specific — Ion Electrode. — Anal. Chem., 1970, v. 42, № 9.
5. Katagiri Y., Shimada T., Fukui S., Kanno S. Studies on the Practical Application of Ion Electrode Method. The Determination Method of Oxides of Nitrogen in Stock Gases by Nitrate Ion Electrode Method. — Journ. of Hyg. Chem., 1974, v. 20 (6).
6. Гаузер С. И., Кивилис С. С., Осокина А. П. и др. Измерение массы, объема и плотности. М., Изд-во стандартов, 1972.

Поступила в редакцию 6.06.1979 г.

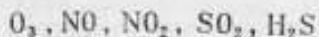
*Д. О. Горелик, Ю. В. Гельфонд, Л. А. Конопелько*

НПО «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА ГУВТ  
ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ  
ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ КОНТРОЛЯ  
ОКИСИ УГЛЕРОДА И СУММЫ УГЛЕВОДОРОДОВ  
В АТМОСФЕРЕ**

Среди приоритетных молекулярных микрокомпонентов атмосферы можно выделить группу веществ, имеющих особенности. К этим веществам относятся, в частности, окись углерода, сумма углеводородов (в пересчете на метан) и двуокись углерода. Все эти компоненты обладают сравнительно небольшой химической активностью и сорбционной способностью. Благодаря этим особенностям система метрологического обеспечения рабочих приборов контроля загрязнения атмосферы (КЗА) может быть построена на использовании генераторов поверочных газовых смесей (ПГС) баллонного типа.

Применение генераторов баллонного типа для измерения



и других микрокомпонентов весьма затруднительно, так как вследствие высокой химической активности они не могут храниться в баллонах под давлением.

Как показывает опыт [1], использование средств поверки, основанных на ПГС в баллонах под давлением (генераторах баллонного типа), позволяет создать наиболее экономичную, метрологически надежную систему воспроизведения и передачи размера единицы концентрации от ГУВТа к рабочим приборам КЗА. К преимуществам таких средств поверки следует отнести: высокую воспроизводимость состава ПГС; высокую стабильность состава ПГС во времени; обеспечение получения и подачи ПГС в прибор из генератора с помощью минимума простых и надежно воспроизводимых операций; возможность примене-

ния встроены автоматических средств компенсации аддитивных и мультипликативных поправок градуировочной характеристики; транспортабельность, небольшие габариты, вес, высокую надежность конструкции; возможность проведения экспресс-аттестации с помощью образцовых газоанализаторов.

Широкое распространение и большая потребность в приборах КЗА на окись углерода, сумму углеводородов и двуокись углерода [1, 2] требуют централизованного выпуска ПГС в баллонах на газосмесительных станциях В/О «Союзкислород». Для обеспечения единства измерений необходимо производить поверку образцовых газоанализаторов, служащих для выпуска ПГС, с помощью ГУВТ.

В НПО «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» создан комплекс аппаратуры высшей точности для аттестации и воспроизведения микроконцентраций окиси углерода в азоте, (воздухе) — ГУВТ-4. Все основные принципиальные технические решения, принятые при создании ГУВТ-4, могут быть использованы для разработки ГУВТ-5 — комплекса аппаратуры на сумму углеводородов (в пересчете на метан) в воздухе.

ГУВТ-4 позволяет аттестовать поверочные газовые смеси, содержащие окись углерода в азоте (воздухе) в диапазоне от 3 до 400 мг/м<sup>3</sup> с предельной приведенной погрешностью не более 1% (соответственно для диапазонов 0—40, 0—80 и 0—400 мг/м<sup>3</sup>).

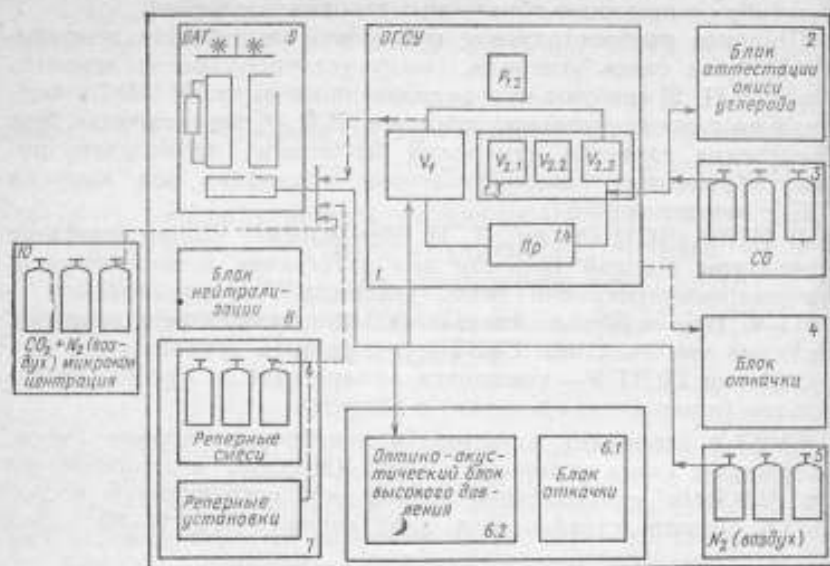
Принцип действия и устройство установки высшей точности на микроконцентрации окиси углерода, сумму углеводородов и малые концентрации двуокиси углерода рассмотрим на примере ГУВТ-4.

Принципиальная схема установки высшей точности ГУВТ-4 приведена на рисунке. В комплекс установки входят: газосмесительная установка калиброванных объемов, блок аттестации исходного газа (окиси углерода), набор исходных газов (окиси углерода) и газовых смесей в баллонах под давлением, блок откачки газосмесительной установки, блок с нулевыми газами (азот или воздух) в баллонах под давлением, блок аттестации нулевого газа, блок реперных средств для контроля чувствительности образцового газоанализатора, блок нейтрализации, прецизионный оптико-акустический газоанализатор.

Рассмотрим назначение и взаимодействие основных элементов ГУВТ-4. Установка калиброванных объемов предназначена для приготовления и аттестации газовых смесей для градуировки образцового газоанализатора методом разбавления дозы газа известной концентрации в заданном объеме газа-разбавителя.

Блок аттестации исходных газовых смесей окиси углерода в азоте с концентрациями от 30 до 100% и погрешностью 0,05—1,0% об.

Блок откачки служит для вакуумирования балластной емкости и газовых линий газосмесительной установки с помощью вакуумного насоса типа ВН.



Блок-схема ГУВТ

Блок аттестации нулевого газа предназначен для измерения следов окиси углерода в нулевых газах (азот, воздух). Нулевой газ используется для приготовления градуировочных смесей на ГСУ и корректировки нулевых показаний газоанализатора.

Блок реперных средств для контроля чувствительности образцового газоанализатора включает в себя реперные газовые смеси в баллонах под давлением и реперные газосмесительные установки — статические и динамические. Для исключения систематической погрешности установки реперные газовые смеси должны быть аттестованы по образцовому газоанализатору в процессе градуировки на установке калиброванных объемов в делениях шкалы последнего. Реперные газовые смеси можно использовать при давлении их в баллоне не менее 10 атм.

Реперные газосмесительные установки, используемые для контроля чувствительности прецизионного газоанализатора, должны обладать высокой воспроизводимостью (не более 0,5%).

Блок нейтрализации обеспечивает безопасность работы с газовыми смесями, содержащими окись углерода. Он включает в себя фильтр, заполненный гошкалитом, для очистки газовых смесей на выходе из газоанализатора от окиси углерода во избежание загрязнения атмосферы, и вытяжной шкаф.

Прецизионный оптико-акустический газоанализатор предназначен для аттестации ПГС в баллонах под давлением. Образцовый газоанализатор реализован на базе оптико-акустического газоанализатора типа ГИП.

Принцип измерения газоанализатора основан на избирательном поглощении анализируемым компонентом инфракрасного излучения в диапазоне длин волн 2—5 мк.

Подробное описание основных узлов и блоков ГУВТ дано в работе [2]. Особый интерес представляет блок аттестации нулевого газа. Это вызвано, во-первых, высокой трудоемкостью аттестации встречных примесей в азоте (воздухе) на уровне 0,01—0,3 мг/м<sup>3</sup> и, во-вторых, большой потребностью в нулевом газе (помимо использования его в ГУВТ-4).

В связи с этим остановимся более подробно на принципах создания методов и средств аттестации нулевых газов. Нулевой газ необходим для приготовления поверочных газовых смесей в качестве газа-разбавителя и для корректировки нулевых показаний газоанализаторов при их градуировке, поверке и эксплуатации.

Анализ существующих методов и средств контроля приоритетных микрокомпонентов атмосферы показывает, что с точки зрения применимости нулевого газа газоаналитические приборы можно условно разделить на две группы. К первой относятся приборы, у которых приращение выходного сигнала пропорционально разности концентраций определяемого компонента в анализируемой смеси и в нулевом газе (концентрацию определяемого компонента в нулевом газе далее будем называть встречной примесью). Это оптико-акустические, тепловые, интерферометрические и другие газоанализаторы. Корректировка нулевых показаний газоанализаторов при градуировке, поверке и эксплуатации может проводиться только с помощью аттестованных нулевых газов.

Вторую группу приборов составляют газоанализаторы, у которых приращение выходного сигнала пропорционально только концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси. К этой группе приборов следует отнести линейно-колориметрические, фотоколориметрические, титрометрические, электрохимические и т. д. Корректировка нулевых показаний приборов этого типа при градуировке, поверке и эксплуатации не требует применения нулевого газа: достаточно лишь того, чтобы концентрация определяемого компонента в нулевом газе не превышала значения, при котором рабочая точка прибора может выйти за пределы линейного участка характеристики поглощения. Однако дальнейшее рассмотрение вопроса показывает, что и для приборов данного типа нужны методы и средства, аналогичные применяемым при аттестации нулевых газов.

Рассмотрим, например, жидкостный фотоколориметр. Такой прибор может быть отградуирован по градуировочным раство-

рам. Однако при этом способе градуировки, по сравнению с градуировкой по аттестованным газовым смесям (где требуется применение аттестованного нулевого газа), возникает ряд погрешностей из-за неполноты извлечения определяемого компонента из анализируемого газа и влияния пробоподготовки на анализируемую смесь. Поэтому для корректной методики измерения с помощью фотоколориметра необходима оценка указанных погрешностей, которая может быть произведена путем пропускания ПГС через ФЭК. Влияние пробоподготовки можно оценить сличением показаний прибора и паспортными данными ПГС, а полноту извлечения определяемого компонента из смеси — прямыми измерениями определяемого компонента в газовой смеси на выходе прибора. Очевидно, что аппаратура для определения полноты поглощения должна отвечать тем же требованиям, что и аппаратура для аттестации нулевых газов по встречным примесям.

Таким образом, независимо от принципа действия газоанализатора необходимо иметь методы и средства аттестации нулевого газа или полноты извлечения определяемого компонента. Можно представить себе два способа аттестации нулевых газов. Первый — аттестация его по основному компоненту с требуемой точностью. При этом сумма всех примесей не должна превышать уровня  $10^{-6}$ — $10^{-8}\%$ . Безусловно, такой нулевой газ может быть использован прибором на любой компонент, однако определение чистоты основного компонента с такой точностью на сегодня маловероятно из-за отсутствия соответствующих методов и средств.

Второй способ состоит в аттестации какой-либо одной встречной примеси, при этом нулевой газ будет обладать необходимой чистотой лишь по определяемому компоненту.

Погрешность, обусловленная использованием нулевого газа (или, что то же самое, погрешность вследствие неполноты извлечения определяемого компонента), зависит от концентрации определяемого компонента в нулевом газе (или на выходе прибором второй группы), допустимое значение которой можно найти по формуле

$$f_{B_0} < \frac{\delta \rho_{B_{\max}}}{10 \cdot 100} \cdot 0,6 \cdot 10^{-6} \quad (1)$$

где  $\delta$  — класс прибора;  $\rho_{B_{\max}}$  — максимальная измеряемая концентрация для данного диапазона.

Так, для газоанализатора микроконцентраций окиси углерода в атмосфере типа ГМК-3М класса 5 для шкал 0—40, 0—80 и 0—160 мг/м<sup>3</sup> требуется нулевой газ с допустимым значением определяемого компонента соответственно 0,2; 0,4 и 0,8 мг/м<sup>3</sup> для каждой из шкал. Пример показывает, что для аттестации нулевых газов нужна аппаратура с чувствительностью в 5—



10 раз превышающей чувствительность прибора, для которого аттестуется нулевой газ.

Использование высокочувствительных методов и средств не может дать положительного результата, так как для предварительной градуировки и корректировки этих средств необходимы еще более чистые нулевые газы.

Выходом из создавшегося положения может быть разработка метода аттестации на основе совокупности использования высокочувствительного средства, метода добавок для его градуировки и соответствующего обогащения анализируемой смеси определяемым компонентом.

Действительно, пусть выходной сигнал  $U_1$  при пропускании через прибор нулевого газа с концентрацией определяемого компонента  $\rho_{в0}$  составляет

$$U_1 = K_n \rho_{в0} + U_0 \quad (2)$$

где  $K_n$  — коэффициент преобразования концентрации в выходной сигнал;  $U_0$  — напряжение на выходе прибора при  $\rho_n = 0$  (определяемое перекосами оптической схемы, наличием электрического смещения нуля и т. д.).

Увеличим количество определяемого компонента в известное число раз  $K_{об}$ , тогда напряжение на выходе прибора будет равно

$$U_2 = K'_n K_{об} \rho_{в0} + U'_0 \quad (3)$$

где  $K'_n$ ,  $U'_0$  — новые значения коэффициентов из формулы (2) в режиме обогащения.

Решим систему уравнений (2) и (3) относительно  $\rho_{в0}$

$$\rho_{в0} = \frac{U_2 - U_1}{K'_n K_{об} \rho_{в0} + U'_0 - K_n - U_0} \quad (4)$$

Далее предположим, что  $U'_0 \approx U_0$  и  $K'_n \approx K_n$ , тогда

$$\rho_{в0} \approx \frac{U_2 - U_1}{K_n (K_{об} - 1)} \quad (5)$$

Методом добавок определим, какому приращению концентрации определяемого компонента соответствует приращение выходного сигнала. Добавим в нулевой газ известное количе-

ство определяемого компонента  $\rho_{вд}$ , тогда на выходе прибора появится напряжение

$$U_3 = K_{\Pi} (\rho_{вх} + \rho_{вд}) + U_0 \quad (6)$$

Решая совместно (2) и (6), получим

$$K_{\Pi} = \frac{U_2 - U_1}{\rho_{вх}} \quad (7)$$

Учитывая (7), из формулы (5) легко получить

$$\rho_{вд} \approx \frac{U_2 - U_1}{U_3 - U_1} \cdot \frac{\rho_{вх}}{K_{об} - 1} \quad (8)$$

Описываемый метод аттестации нулевого газа позволяет найти значение концентрации определяемого компонента (в нулевом газе). Анализ выражения (8) показывает, что максимальное значение суммарной погрешности аттестации  $\frac{\Delta \rho_{вд}}{\rho_{вд}}$  будет

$$\frac{\Delta \rho_{вд}}{\rho_{вд}} = \frac{\Delta U_2}{U_2 - U_1} + \frac{\Delta U_1}{U_2 - U_1} + \frac{\Delta U_3}{U_3 - U_1} + \frac{\Delta U_1}{U_3 - U_1} + \frac{\Delta \rho_{вх}}{\rho_{вх}} + \frac{\Delta K_{об}}{K_{об} - 1}$$

Если выбрать  $\rho_{вд} \approx K_{об} \rho_{вд}$ , то  $\frac{\Delta U_1}{U_2 - U_1} \approx \frac{\Delta U_1}{U_3 - U_1}$ , и тогда

$$\frac{\Delta \rho_{вд}}{\rho_{вд}} \approx \frac{2\Delta U_1}{U_2 - U_1} + \frac{\Delta U_2}{U_2 - U_1} + \frac{\Delta U_3}{U_3 - U_1} + \frac{\Delta \rho_{вх}}{\rho_{вх}} + \frac{\Delta K_{об}}{K_{об} - 1} \quad (9)$$

Формула (9), однако, учитывает не все погрешности метода аттестации, так как при переходе с режима обычного измерения на режим с обогащением значения величин  $U'_0$  и  $U_0$ , а также  $K'_\Pi$  и  $K_\Pi$  будут отличаться друг от друга и в дальнейшем, при аттестации, эти изменения проявятся как систематические погрешности. С этой точки зрения физические методы обогащения следует считать более предпочтительными, чем химические, так как они легче поддаются экспериментальной и теоретической оценке с целью нахождения поправок к  $U_0$  и  $K_\Pi$ , а также определения  $K_{об}$ . В настоящей работе для аттестации встречных примесей СО в азоте использовался оптико-акустический метод анализа газов с накоплением определяемого компонента. Как известно, при этом методе поглощение инфракрасного излучения связано с концентрацией определяемого компонента по закону Бугера — Бера

$$J_0 = J_0 e^{-k_v \rho_B L} \quad (10)$$

Очевидно, чувствительность метода можно повысить либо за счет увеличения толщины слоя газа  $L$ , либо за счет увеличения количества молекул на пути потока, что связано с концентрацией  $\rho_B$ .

Толщину слоя газа можно значительно увеличить, применяя многоходовые кюветы. Применение многоходовой кюветы с обычным источником ИК-энергии вследствие недостаточной параллельности потока ограничивает реальное число ходов и таким образом снижает чувствительность метода. Кроме того, затрудняется использование симметричных двухлучевых схем, что существенно препятствует повышению стабильности показаний аппаратуры. Как показала практика, использование отечественных конструкций многоходовых кювет эффективно лишь в сочетании с лазерными источниками, но отсутствие перестраиваемых лазеров существенно ограничивает применение такой аппаратуры. Известные конструкции кювет не отвечают также требованиям стабильности и воспроизводимости показаний. С нашей точки зрения, перспективной следует считать возможность увеличения чувствительности метода за счет повышения давления газа в кювете. В этом случае можно применять любой источник излучения, легко выполнить симметричную двухлучевую схему, вместе с тем при рабочих давлениях 100—150 атм чувствительность метода удается поднять приблизительно на два порядка.

Авторами была разработана конструкция кюветы высокого давления, которая выдерживает 200 атм.

Как показали экспериментальные исследования, пороговая чувствительность установки для определения  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  может достигать 0,05—0,1 мг/м<sup>3</sup>. Важной особенностью установки является также возможность ее применения для любых молекулярных микрокомпонентов, поглощающих инфракрасное излучение в диапазоне 2—10 мкм.

В работе [3] были высказаны соображения о возможности реализации спектрального абсорбционного метода анализа молекулярных микрокомпонентов в качестве абсолютного путем использования соотношения

$$D = k_v \rho_B L \quad (11)$$

где  $D$  — оптическая плотность газовой смеси;  $k_v$  — коэффициент поглощения определяемого компонента;  $\rho_B$  — концентрация

определяемого компонента;  $L$  — длина участка взаимодействия излучения и газовой смеси.

Идеальной была бы возможность определения и использования в расчете  $k$ , для чистого исходного вещества (определяемого компонента). Однако, как показывают теоретические и экспериментальные исследования, на величину  $k$ , довольно сильное влияние оказывают парциальные давления газа-разбавителя и газа-загрязнителя. Другой трудностью определения  $k$ , является требование высокой монохроматичности излучения. Возможность реализации такого абсолютного метода появляется при использовании лазерного абсорбционного анализа [3]. Наличие модели гелиево-неонового лазера на линию излучения 3,39 мк, совпадающую с полосой поглощения метана, позволяет рассмотреть принципиально новый подход к метрологическому обеспечению приборов на сумму углеводородов.

Закон Бугера—Бэра для лазерного излучения можно выразить следующим образом:

$$J = J_0 \exp \left[ -k_v \rho_n L \frac{1 + \beta \left( \frac{P - 760}{760} \right)}{\sqrt{1 + \frac{t^2}{273}}} \right] \quad (12)$$

Анализ этого выражения показывает, что измерение концентрации может быть сведено к определению следующих величин: интенсивности падающего  $J_0$  и проходящего через газовую смесь излучений  $J$ ; коэффициента поглощения молекулярных микрокомпонент для максимума линии поглощения  $k_v$ ; длины многоходовой кюветы  $L$ ; давления  $P$  и температуры  $t$  газовой смеси; коэффициента  $\beta$  (экспериментально).

Экспериментальные исследования, проведенные на макете, показали, что с лазерным источником излучения  $k$ , для метана, начиная с концентрации 100 ppm, слабо зависит от парциального давления метана. Исходя из этого, градуировочную характеристику лазерной газоаналитической установки в диапазоне 0,05—100 мг/м<sup>3</sup> можно построить расчетным методом. При этом необходимо учесть, что погрешность приготовления концентрации 100 ppm и значительно меньше, чем для концентраций, соответствующих диапазонам рабочих приборов КЗА.

Учитывая новизну данного подхода и целесообразность поэтапного решения такой сложной задачи, в настоящее время авторами разработаны и выданы технические задания на создание образцовой лазерно-абсорбционной и лазерно-оптико-акустической аппаратуры. Исследование и модернизация этой аппаратуры позволит решить проблему создания ГУВТ, основанного на спектральном абсолютном методе с использованием

естественных физических констант. Разработка новых мощных и стабильных лазеров с линиями излучения, совпадающими с линиями поглощения  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и других молекулярных микрокомпонентов, позволит создать универсальную спектральную аппаратуру высшей точности для воспроизведения единицы концентрации приоритетных микрокомпонентов атмосферы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельфонд Ю. В., Гринберг А. Б., Конопелько Л. А. и др. О метрологическом обеспечении газоаналитических приборов контроля микроконцентраций окиси углерода в воздухе. — Измерительная техника, 1978, № 4.
2. Конопелько Л. А., Вольберг Н. П., Горелик Д. О. Принципы метрологического обеспечения приборов контроля загрязнений атмосферы. — Измерительная техника, 1975, № 6.
3. Зуев В. Е. Прозрачность атмосферы для видимых и инфракрасных лучей. М., Советское радио, 1966.

Поступила в редакцию 6.06.1979 г.

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРИБОРОВ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Одним из основных требований, предъявляемых к приборам контроля загрязнения атмосферы, является работа в течение длительного времени в автономном режиме без обслуживания или в режиме диалога с ЭВЦМ.

Как показывает анализ развития аналитической техники за последние 15—20 лет, стабильность и метрологическая надежность анализаторов растет очень медленно, так как для этого требуется коренное улучшение элементной базы, что, в свою очередь, сопряжено с большими техническими трудностями и материальными затратами. В связи с этим применение автоматизированных средств контроля приборов в процессе эксплуатации представляется более предпочтительным способом обеспечения длительной работы приборов в автономном режиме.

Одним из наиболее простых способов создания таких средств является автоматизация существующих методов и операций поверки газоаналитических приборов в условиях эксплуатации.

В настоящее время в соответствии с ГОСТ 13320—69 и ГОСТ 20220—71 операции по контролю соответствия анализаторов своим метрологическим характеристикам сводятся к поверке их в конце каждого срока стабильной работы в трех точках диапазона измерения в нормальных условиях.

Даже применение наиболее простых и удобных в эксплуатации генераторов поверочных газовых смесей (ПГС) баллонного типа требует создания сложных цепей газовой коммутации, введения поправок или стабилизации влияющих факторов. При применении динамических генераторов задача резко усложняется, а автоматизация процесса поверки в тех случаях, когда требуется аттестация газовой смеси на выходе генератора, практически невозможна.

В связи с этим возникает задача детального анализа: изменения метрологических характеристик анализатора в условиях

эксплуатации; причин вызывающих эти изменения; различных методов контроля и поддержания нормального функционирования (ПНФ) анализатора, основанных на дифференциации этого контроля по источникам, вызывающим изменения МХ. Таким образом, речь идет о замене традиционного подхода к контролю соответствия анализатора своим МХ дифференцированным подходом и применении рациональной номенклатуры операций и методов, обеспечивающих ПНФ анализатора в условиях эксплуатации.

На основе принципов структурного анализа, описанных и развитых в работах [1, 2], можно представить уравнение, связывающее входную величину  $\rho_{вх}$ , выходное напряжение  $U_x$  и показания вторичного прибора анализатора, следующим образом:

$$\rho_{вх} = \frac{P_{вх}}{U_x} K_{нел} U_x \quad (1)$$

где  $\rho_{вх}$  — концентрация определяемого компонента, считываемая со шкалы вторичного прибора анализатора;  $\rho_{вд}$  — концентрация определяемого компонента в ПГС, по которой при градуировке изменяют коэффициент преобразования  $K_n$  анализатора

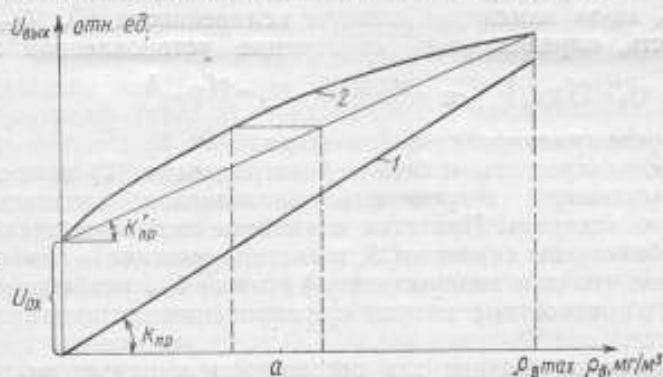


Рис. 1. Возможный характер изменения ГХ анализатора

так, чтобы его показания совпали со значением  $\rho_{вд}$  («разгонка шкалы»);  $K_{нел}$  — коэффициент преобразования линеаризатора, или коэффициент, характеризующий зависимость степени нелинейности градуировочной характеристики (ГХ) от параметров блоков анализатора;  $U_x$  — выходной сигнал анализатора, равный  $K_{првх} \rho_{вх}$ ;  $\rho_{вх}$  — концентрация определяемого компонента анализируемой смеси. На рис. 1 показан возможный характер изменения ГХ анализатора (при условии монотонности изменения ее во времени).

Отклонение ГХ анализатора от номинальной (от характери-

стики 1 до характеристики 2) вызывается дрейфом нулевых показаний  $U_{0x}$ , обуславливающих аддитивную составляющую систематической инструментальной погрешности  $\theta_{U_{0x}}$ ; дрейфом чувствительности, т. е. монотонными изменениями коэффициента преобразования анализатора  $K_{\Pi}$  определяющим мультипликативную составляющую систематической инструментальной погрешности  $\theta_{K_{\Pi}}$  (на рис. 1 это изменение от  $K_{\Pi}$  до  $K'_{\Pi}$ ); изменением степени нелинейности градуировочной характеристики от первоначальной (при градуировке)  $\theta_{K_{\text{нел}}} = \frac{a}{\rho_{V_{\text{max}}}}$

где  $\rho_{V_{\text{max}}}$  — верхнее предельное значение диапазона измерения. Погрешность анализатора  $\delta_{\text{шик}}$  будет

$$\delta_{\text{шик}}^k = \delta_{\rho_{\text{ва}}} + \delta_{U_x} + \delta_{U_{0x}} + \delta_{K_{\text{нел}}} + \delta_{\text{нел}} \quad (2)$$

где  $\delta_{\rho_{\text{ва}}}$  — погрешность аттестации ПГС;  $\delta_{U_x}$  — инструментальная погрешность анализатора при градуировке по методу «разгонки шкалы»;  $\delta_{U_{0x}}$  — инструментальная погрешность анализатора в условиях эксплуатации;  $\delta_{K_{\text{нел}}}$  — инструментальная погрешность, характеризующая составляющую общей погрешности  $\delta_{\text{шик}}$  из-за изменения степени нелинейности ГХ;  $\delta_{\text{нел}}$  — погрешность, определяющая отклонение установленной зависи-

мости  $U_x = f(\rho_{V_x})$  от истинной  $U_x = f(\rho_{V_x})$

сразу после градуировки анализатора.

В целях простоты и большей наглядности (2) и последующие выражения погрешности анализатора записаны для оценки ее «сверху». При этом случайные составляющие погрешности обозначены символом  $S$ , а систематические — символом  $\theta$ . Очевидно, что для количественной оценки  $\delta_{\text{шик}}$  необходимо применять вероятностные методы суммирования составляющих погрешности.

Запишем выражение для погрешности анализатора в условиях эксплуатации  $\delta_{\text{шик}}(t)$  с учетом возможной зависимости некоторых ее составляющих от времени:

$$\delta_{\text{шик}}(t) = \delta_{\rho_{\text{ва}}} + S_{U_x} + S_{U_{0x}} + \theta_{U_x}(t) + \theta_{K_{\text{нел}}}(t) + \theta_{\text{нел}} \quad (3)$$

В выражении (3) не учтена возможная зависимость величины дисперсии, характеризующей случайную инструментальную составляющую, от времени. Опыт эксплуатации анализаторов, в частности, газоанализаторов типов ГМК, ГИАМ, ГИП-10МБ, УФА, ГОА показывает, что изменение  $S_{U_x}$  во времени наблюдается крайне редко и легко выявляется по изменению ширины записи самопишущего прибора.



В рамках данного рассмотрения величинами, вызывающими изменение  $\delta_{\text{ин}}(t)$ , являются  $\theta_{U_X}(t)$  и  $\theta_{K_{\text{нл}}}(t)$

Таким образом, рациональной является следующая совокупность технических операций по ПНФ анализатора: регулировка нулевых показаний и коэффициента преобразования, например, усилителя входящего в состав анализатора с целью компенсации изменения коэффициента преобразования анализатора от  $K_n$  до  $K_n'$ ; контроль степени нелинейности ГХ.

Такую совокупность операций можно противопоставить традиционному методу контроля соответствия анализатора требуемым МХ. При этом необходимо отметить, что сама по себе проверка не повышает метрологическую надежность анализатора и, кроме того, требует нормальных условий проведения. Проведение достаточно частых регулировок с учетом скоростей изменения  $\theta_{U_X}(t)$  значительно повышает метрологическую надежность анализатора и, как правило, компенсирует дополнительные погрешности, уменьшая тем самым среднее значение эксплуатационной погрешности. Кроме того, контроль нелинейности ГХ анализатора после регулировки можно проводить непосредственно в условиях эксплуатации.

На основе изложенной совокупности операций ПНФ анализатора в процессе эксплуатации можно сформулировать принципы создания анализаторов с автоматизированными средствами контроля (рис. 2). Анализатор 1 представляет собой прибор со встроенной автоматической системой контроля и регулировки, обеспечивающей как компенсацию аддитивных и мультипликативных уходов градуировочной характеристики, так и контроль степени изменения ее нелинейности в процессе эксплуатации. Анализатор 2 имеет встроенную автоматическую систему для регулировки коэффициента преобразования. Контроль изменения степени нелинейности производится вручную с помощью автономных средств. Вполне понятно, что эффективность автоматических средств контроля и методов ПНФ анализатора в значительной степени будет определяться конкретными техническими решениями, реализующими 1-й и 2-й варианты.

Систематизация рассматриваемых в работах [3 и 4] технических и методических решений регулировки анализатора и контроля степени изменения нелинейности его градуировочной характеристики позволяет представить всю возможную совокупность методов ПНФ анализатора в процессе эксплуатации в виде схемы, представленной на рис. 3. На схеме показаны методы регулировки анализатора и контроля нелинейности ГХ, а также замены расходомерного блока. Под расходомерным блоком можно понимать и блок пробоподготовки, и расходомерные блоки

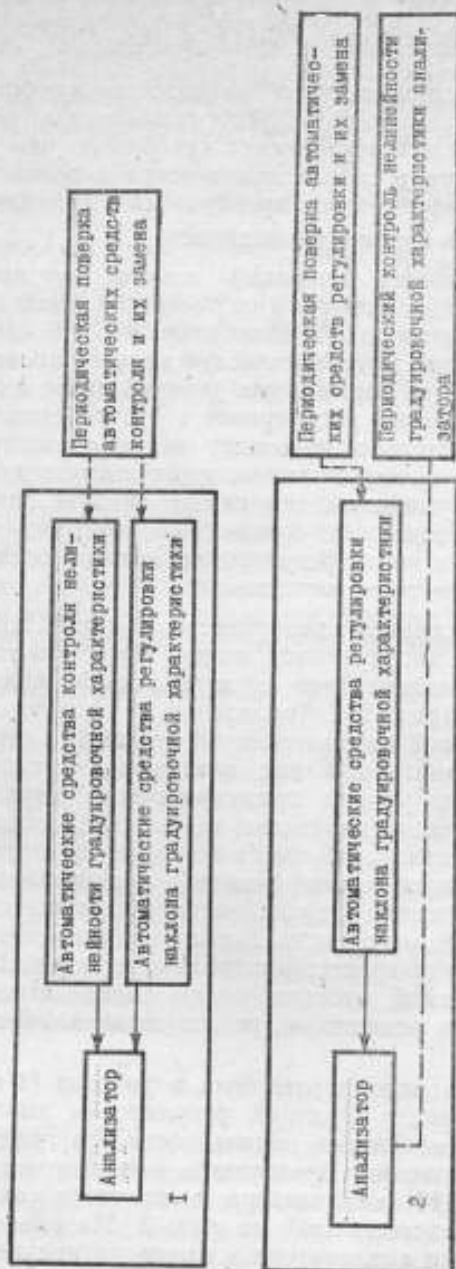


Рис. 2. Принципы создания анализаторов с автоматизированными средствами контроля

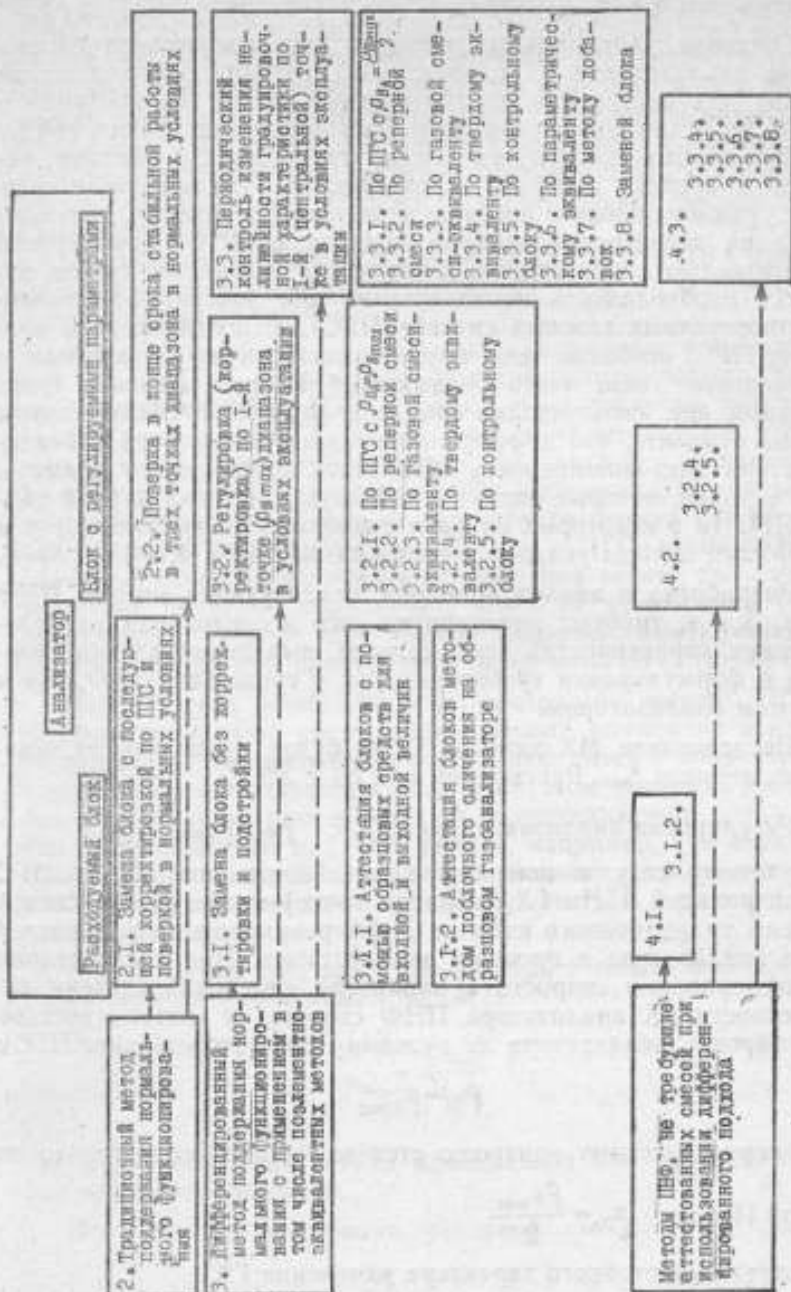


Рис. 3. Совокупность методов НПФ анализатора в процессе эксплуатации

самого анализатора как, например, индикаторные средства, электролиты и т. д.

Создание рациональных методов метрологического обеспечения анализаторов в условиях эксплуатации необходимо не только для построения автоматических систем их контроля и ПНФ, но и для повышения метрологической надежности анализаторов любых типов путем замены трудоемких и сложных методов и средств поверки, основанных на традиционном подходе, рациональными инструментальными методами, основанными на дифференцированном подходе к ПНФ. Характерной особенностью анализаторов, в частности газоанализаторов, является необходимость использования для поверки аттестованных поверочных газовых смесей (ПГС). Использование и хранение ПГС, особенно для газоанализаторов на токсичные и агрессивные газы, часто оказывается задачей намного более сложной, чем эксплуатация самого анализатора. В связи с этим важно отметить, что дифференцированный подход к ПНФ анализатора дает возможность обосновать корректность применения методов, которые сводят к минимуму номенклатуру и объем ПГС (а в некоторых случаях позволяют их исключить) для ПНФ. Эти методы указаны в схеме на рис. 3 (п. 4.1, 4.2, 4.3) [4].

Разработка и анализ приборов, реализующих методы ПНФ по п. 3 и 4, требуют предварительного исследования метрологических характеристик этих методов, выявления их особенностей и формулировки требований как к средствам ПНФ, так и к самим анализаторам.

Исследование МХ методов ПНФ будем проводить на основании анализа  $\delta_{\text{ин}}$ . Рассмотрим п. 3.2.1 и 3.3.1.

Регулировка анализатора по ПГС с  $P_{\text{вЛ}} = P_{\text{вmax}}$

и нулевому газу и контроль нелинейности его ГХ по ПГС в центральной части ГХ (в одной точке) является следствием замены традиционного подхода дифференцированным при контроле анализатора в процессе эксплуатации. При исследовании и нормировании скорости и характера изменения степени нелинейности ГХ анализатора ПНФ сведется к систематической регулировке анализатора по нулевому газу и только одной ПГС с

$$P_{\text{вЛ}} = P_{\text{вmax}}$$

и к периодическому контролю степени нелинейности только по

одной ПГС с  $P_{\text{вЛ}} = \frac{P_{\text{вmax}}}{2}$

(в случае монотонного характера изменения ГХ).

К составляющим, определяющим изменение  $\delta_{\text{ин}}$  во времени

[см. выражение (3)], в этом случае могут добавиться погрешности  $\theta_{p_{вк}}(t)$  и  $\delta_{м.з}$

Первая из них характеризует изменение стабильности состава ПГС как для генераторов баллонного типа, так и для динамических генераторов, а вторая возникает в случае необходимости аттестации ПГС непосредственно в условиях эксплуатации и невозможности централизованной поставки ПГС. (Здесь и далее не учитываются погрешности электрических блоков систем автокоррекции).

Рассмотрим п. 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4, 3.3.2, 3.3.3 и 3.3.4 (рис. 3). Этими пунктами объединены варианты ПНФ на основе метода физических эквивалентов.

Метод физических эквивалентов заключается в использовании вместо ПГС какого-либо средства, имитирующего физико-химические свойства ПГС и реакцию анализатора при пропускании через него ПГС. В качестве таких имитаторов в общем случае могут быть использованы: газовая смесь, совпадающая по составу с ПГС (неаттестованная) и содержащая неизвестное количество определяемого компонента (реперная смесь); газовая смесь, не совпадающая по составу с ПГС, в которой определяемый компонент заменен другим; она может быть как аттестована по этому компоненту, так и не аттестована (смесь-эквивалент); твердое или жидкое вещество, имитирующее реакцию прибора при пропускании через него ПГС (репер).

Часто в силу необходимости приходится вместо ПГС использовать газовую смесь, определяемый компонент в которой не известен — так называемую реперную смесь с концентрацией определяемого компонента  $q_{\text{реп}}$ . При этом реперная смесь аттестовывается на самом рабочем газоанализаторе сразу после его градуировки по  $p_{вк}$ . Это удобно, например, при ограниченном использовании ПГС и проверке большого числа анализаторов или при ограниченном использовании ПГС и частой регулировке анализатора.

В этом случае  $q_{вк}$  заменяем на  $q_{\text{реп}}$  и тогда выражение (1) будет (при этом принимаем  $K_{\text{нел}} = 1$ )

$$p_{\text{вк}} = \frac{r_{\text{реп}}}{U_{\text{реп}}} U_x \quad (4)$$

где  $U_{\text{реп}}$  — выходной сигнал анализатора при пропускании через него реперной смеси.

Погрешность аттестации реперной смеси (РС) составит

$$\delta_{p_{\text{реп}}} = \delta_{p_{вк}} + \delta_{U_x} + \delta_{U_{\text{реп}}} \quad (5)$$

Так как прибор используется сразу после градуировки по  $Q_{гА}$ , то (5) можно преобразовать следующим образом,

$$\delta_{p_{грен}} = \delta_{p_{гА}} + S_{U_A} + S_{U_{грен}} \quad (6)$$

Если величины  $Q_{гА}$  и  $p_{грен}$  достаточно близки по значению, то аттестация  $p_{грен}$  носит характер компарирования с точностью до удвоенной случайной инструментальной погрешности  $2S_U$ . Подобную операцию можно повторять многократно путем параллельных измерений величин  $U_A$ ,  $U_0$  и  $U_{грен}$ .

В общем случае при использовании  $n$ -го реперного баллона (при переходе с первого реперного баллона к  $n$ -му)  $\delta_{шк}$  будет

$$\delta_{шк}(l) = \delta_{p_{гА}} + S_{U_{грен}} + \delta_{U_{шк}}(i) + 2n \cdot S_U \quad (7)$$

Характер накопления погрешности будет определяться особенностями анализатора: соотношением систематической и случайной составляющей, возможностями усреднения показаний и уменьшения случайной инструментальной погрешности. В общем случае для  $\delta_{p_{грен}}^n$  можно записать

$$\delta_{p_{грен}}^n = \delta_{p_{гА}} \sqrt{1 + \frac{2e^2 n}{b^2}} \quad (8)$$

где  $e$  — соотношение между  $\delta_{p_{гА}}$  и  $\delta_{шк}$ ;  $e = \frac{\delta_{p_{гА}}}{\delta_{шк}}$

$b$  — соотношение между  $\delta_{шк}$  и  $S_U$ ;  $b = \frac{\delta_{шк}}{S_U}$

причем под  $S_U$  понимается случайная инструментальная погрешность для среднего результата измерения.

Анализ формулы (8) показывает, что в лучшем случае, когда  $b=10$ , а  $e=2,5$ , имеем  $n=4$  для  $\delta_{p_{грен}} = 1,2 \delta_{p_{гА}}$

В общем случае, когда используется ПГС не в баллонах, а из динамических генераторов, под  $S_U$  необходимо понимать погрешность среднего результата измерения при новом запуске смеси из генератора при проведении нового измерения. Анализ выражений (7) и (8) показывает возможность использования реперных баллонов при передаче размера единицы измерения от установки высшей точности к рабочим средствам, что всегда приводит к резкому уменьшению трудоемкости метрологических работ.

Таким образом, применение реперной газовой смеси позволяет уменьшить объемы используемых поверочных газовых

смесей в эксплуатации (за счет применения реперных смесей, аттестуемых непосредственно на рабочих анализаторах путем сличения). При этом возможен четырехкратный переход от одной реперной смеси к другой.

Для многих случаев контроля паров различных продуктов последние стремятся заменить газовой смесью необходимой стабильности. Очевидно, что полная эквивалентность ПГС с  $\rho_{\text{га}}$  с газовой смесью-эквивалентом ( $\rho_{\text{га}}$ ) означает тождественность функций, характеризующих преобразование

$$\tilde{\rho}_{\text{га}} \text{ в } U_{\text{A}} \text{ и } \rho_{\text{га}} \text{ в } U_{\text{B}}:$$

$$K_{\text{ПГ}} = f_{\text{A}}(\Phi_{\text{внеш.}}, \Phi_{\text{внутр.}}, t) \quad (9)$$

$$K_{\text{ПГ}} = f_{\text{B}}(\Phi_{\text{внеш.}}, \Phi_{\text{внутр.}}, t)$$

где  $\Phi_{\text{внеш.}}$  и  $\Phi_{\text{внутр.}}$  — внешние и внутренние факторы, определяющие преобразование входной величины в выходную.

Однако важно отметить различие функций, а не тождественность. Различие скажется прежде всего в том, что полные дифференциалы  $dU_{\text{A}}$  и  $dU_{\text{B}}$  по всем возможным переменным в выражении (9), при численно равных значениях  $U_{\text{A}}$  и  $U_{\text{B}}$  в момент градуировки, будут отличаться друг от друга на величину

$$K_{\text{н. экв.}} = \frac{dU_{\text{A}}}{dU_{\text{B}}} \neq 1 \quad (10)$$

где  $K_{\text{н. экв.}}$  — коэффициент, характеризующий различие полных дифференциалов.

Вполне понятно, что при переходе от  $dU$  к  $\Delta U$  и при равенстве  $U_{\text{A}}$  и  $U_{\text{B}}$  будем иметь

$$K_{\text{н. экв.}} = \frac{\partial U_{\text{A}}}{\partial U_{\text{B}}} \quad (11)$$

Рассмотрим выражение для аттестации  $\rho_{\text{га}}$  на анализаторе

$$\tilde{\rho}_{\text{га}} = \frac{\rho_{\text{га}}}{U_{\text{A}}} U_{\text{B}} \quad (12)$$

Для систематической составляющей погрешности  $\delta_{\text{с. сист.}}$  определяемой через математические ожидания, получим

$$\theta_{\tilde{\rho}_{\text{га}}} = \theta_{\rho_{\text{га}}} + \theta_{U_{\text{B}}} - \theta_{U_{\text{A}}} \quad (13)$$

Когда  $\rho_{\text{вз}}$  соответствует  $\rho_{\text{вд}}$  и  $K_{\text{н.экв.}} = 1$ , составляющие  $\theta_{\text{вд}}$  и  $\theta_{\text{вд}}$  полностью компенсируются. В общем случае они будут компенсироваться частично — только по тем составляющим, которые вызываются одними и теми же причинами и имеют идентичные функции влияния, т. е.

$$\theta_{\text{н.экв.}} = \theta_{\text{вд}} - \theta_{\text{вд}} \quad (14)$$

При условии пренебрежения величиной  $S_U$  можно записать

$$\theta_{\text{н.экв.}} = \theta_{\text{вд}} \left( \frac{1}{K_{\text{н.экв.}}} - 1 \right) \quad (15)$$

Понятно, что в момент аттестации смеси-эквивалента на отградуированном анализаторе погрешность  $\theta_{\text{н.экв.}}$  отсутствует, так как все различия автоматически будут компенсироваться тем, что смесь-эквивалент оценивается в единицах концентрации  $\rho_{\text{вд}}$ . Однако в процессе эксплуатации или при переходе от прибора к прибору соотношение  $\rho_{\text{вд}}$  и  $\rho_{\text{вз}}$ , а вернее  $\rho_{\text{шкл}}$  может меняться из-за изменения  $\theta_{\text{н.экв.}}(t)$  во времени или от прибора к прибору. Поэтому при использовании постоянного соотношения между  $\rho_{\text{вд}}$  и  $\rho_{\text{шкл}}$ , общего для данного типа приборов, в погрешность  $\delta_{\text{р.шкл}}$  войдет  $\theta_{\text{н.экв.приб.}}$ .

В случае аттестации и нахождения  $\rho_{\text{шкл}}$  для каждого прибора  $\theta_{\text{н.экв.приб.}}$  будет равна нулю. В случае использования в качестве газовой смеси-эквивалента смеси, которая для дальнейшего использования аттестуется независимым методом, необходимо учитывать и погрешность аттестации  $\delta_{\text{р.вз}}$ .

В общем случае необходимо также учитывать погрешность  $\theta_{\text{р.вз}}(t)$ , характеризующую нестабильность состава смеси-эквивалента. С учетом вышензложенного, аналогично выражению (7) напишем выражение для погрешности анализатора

$\delta_{\text{шкл}}(t)$  ( $\theta_{\text{К.мел}}(t)$  и  $\theta_{\text{мед}}$  не учитываем)

$$\begin{aligned} \delta_{\text{шкл}}(t) = & \delta_{\rho_{\text{вд}}} + \delta_{\rho_{\text{вз}}} + S_{U_1} + \delta_{\text{меж.лаб.}} + 2S_0 + \\ & \delta_{\text{вд}}(t) + \theta_{\text{н.экв.приб.}} + \theta_{\text{н.экв.}}(t) + \theta_{\rho_{\text{вз}}}(t) \end{aligned} \quad (16)$$

Для случая применения в качестве имитатора ПГС твердого тела — репера (например, для оптико-акустических газоанализаторов [3]) выражение (16) практически не меняется. При этом необходимо лишь учитывать возможность появления новых составляющих  $S_{\rho_0}$  и  $\theta_{\rho_0}(t)$ , определяющих изменение параметров самого репера и механизма его ввода [3].



В связи с тем, что твердый эквивалент-репер удобно встраивать в каждый экземпляр анализатора и производить аттестацию по  $\theta_{\text{д. экв. репр.}}$  индивидуально для каждого экземпляра, то погрешность  $\theta_{\text{д. экв. репр.}}$  в этом случае будет равна нулю. Погрешность аттестации репера  $\delta_{\text{ат. репр.}}$  составит

$$\delta_{\text{ат. репр.}} = \delta_{\text{р. в.}} + 2 S_{\text{в}} \quad (17)$$

т. е. аналогична погрешности реперной газовой смеси.

Рассмотрим п. 3.1.1, 3.2.5, 3.3.5 и 3.3.8 (рис. 3). Эта совокупность методов является результатом применения и развития поэлементного метода ПНФ.

Контроль погрешностей  $\theta_{\text{к. в. в.}}(t)$  и  $\theta_{\text{д. экв.}}(t)$  возможен путем контроля параметров, либо замены тех блоков, которые в основном и определяют эти погрешности. Кроме того, часто в газоанализаторах применяют блоки с расходными элементами, что приводит к необходимости периодической их замены. Возникает вопрос, как нормировать и контролировать параметры этих блоков, чтобы замену можно было проводить без регулировки и поверки с применением ПГС. Другой важной проблемой является возможность применения поэлементного метода градуировки и поверки анализаторов при выпуске их из производства.

При существующем подходе к поэлементной поверке для ее осуществления необходимо знать: номинальные значения коэффициентов преобразования блоков прибора, погрешности блоков, закон суммирования этих погрешностей. Тогда, изготавливая блоки и определяя коэффициенты преобразования с необходимым запасом точности, можно из блоков, для которых эти коэффициенты находятся в заданном допуске, собрать прибор, имеющий заданную погрешность и заданную градуировочную характеристику.

Для корректного осуществления такого подхода необходимо знать точно уравнение измерения, связывающее входную измеряемую величину и выходной сигнал, а также иметь образцовые средства измерений входной и выходной величин для каждого блока. Для подавляющего большинства автоматических анализаторов невозможно установить точно уравнение измерений, а создание образцовых средств для контроля блоков по их коэффициенту преобразования потребует проведения НИР и ОКР и больших затрат как при выпуске, так и при эксплуатации.

В связи с этим представляет интерес вариант поэлементной поверки, когда не надо определять непосредственно сами коэффициенты преобразования блоков.

Рассмотрим анализатор с двумя блоками, имеющими коэффициенты преобразования  $K_1$  и  $K_2$ . После градуировки такого

анализатора его градуировочной характеристике будут соответствовать именно эти значения коэффициентов. Пусть 2-й и последующие экземпляры прибора, имеющие такую же номинальную градуировочную характеристику, будут изготавливать путем сборки из блоков ( $K_1$  и  $K_2$ ) без градуировки по ПГС с  $q_{вд}$ . При этом новые блоки должны иметь такие же характеристики, как и блоки 1-го анализатора. Сличение новых блоков будем проводить на 1-м газоанализаторе путем последовательной замены. Назовем такой вариант поэлементного метода поблочным сличением контрольного (образцового) анализатора с рабочим.

Погрешность анализатора в условиях эксплуатации без учета  $\theta_{квсл}(t)$  и  $\theta_{всл}$  в этом случае будет

$$\delta_{инсл} = \delta_{рвк} + S_{вд} + \delta_{к1}(t) + \delta_{сл,к1} + \delta_{к2}(t) + \delta_{сл,к2} \quad (18)$$

где  $\sigma_{сл,к1}$  и  $\sigma_{сл,к2}$  — погрешности сличения (поверки) блоков  $K_1$  и  $K_2$ ;  $\sigma_{к1}(t)$  и  $\sigma_{к2}(t)$  — инструментальные погрешности блоков.

Детальный анализ вариантов поблочного сличения показывает, что такой метод позволит осуществить: контроль рабочего блока по контрольному блоку при использовании аттестованной газовой смеси и определении разности показаний на контрольном анализаторе; контроль рабочего блока по контрольному блоку при использовании неаттестованной газовой смеси; регулировку параметров рабочего блока по параметрам контрольного блока с использованием промежуточного блока между контрольным и рабочим.

Поскольку ограниченные рамки статьи не позволяют привести подробный анализ погрешности, рассмотрим окончательное выражение для погрешности  $\delta_{инсл}$  при условии замены расходуемого блока ( $K_1$ ) новым, регулировки блока  $K_2$  по промежуточному и сличения промежуточного блока с контрольным.

$$\delta_{сл,к1} = 2S_{\theta} + 2S_{рвк} + \theta_{к1}$$

$$\delta_{сл,к2} = \delta_{сл,кпр} + 2S_{\theta} \quad (19)$$

$$\delta_{сл,кпр} = 2S_{\theta} + \theta_{к2}$$

где  $\theta_{к2}$  — погрешность, характеризующая стабильность блока  $K_2$  контрольного анализатора;  $\delta_{сл,кпр}$  — погрешность сличения контрольного блока с промежуточным.

Метод	Составляющие погрешности градуировки	Составляющие погрешности, определяющие изменение $\delta_{\text{из}}$ во времени в процессе эксплуатации
С применением ПТС	$\delta_{\text{рвх}}, S_{U_k}$	$\delta_{U_k}(t), \theta_{K_{\text{изд}}}(t), \theta_{\text{рвх}}(t), \delta_{K, \lambda}$
С применением реперной связи	$\delta_{\text{рвх}}, 2nS_{\text{р}}$	$\delta_{U_k}(t), \theta_{K_{\text{изд}}}(t), \theta_{\text{рвх}}$
С применением твердых эквивалентов	$\delta_{\text{рвх}}, 2S_{\text{т}}$	$\delta_{U_k}(t), \theta_{K_{\text{изд}}}(t), \theta_{\text{рвх}}(t), S_{\text{рвх}}(t), \theta_{K_{\text{изд}}}(t)$
С применением газовой смеси-эквивалента	$\delta_{\text{рвх}}, 2S_{\text{г}}, \theta_{K_{\text{изд}}}, \delta_{\text{рвх}}$	$\delta_{U_k}(t), \theta_{K_{\text{изд}}}(t), \theta_{K_{\text{изд}}}(t), \delta_{K, \lambda}$
С применением полемного контроля	$\delta_{\text{рвх}}, S_{U_k}$	$\delta_{U_k}(t), \theta_{K_{\text{изд}}}(t), \delta_{\text{конт}}(t)$

Принципиальной особенностью данного метода является возможность ПНФ анализатора без применения ПГС не только при эксплуатации, но и при выпуске из производства.

Результаты рассмотрения МХ перспективных методов ПНФ анализаторов в процессе эксплуатации представлены в таблице. Как видно из таблицы, высокую метрологическую надежность имеют поэлементно-эквивалентные методы ПНФ.

Для реализации перспективных методов метрологического обеспечения анализаторов, в том числе в условиях эксплуатации, должны выполняться следующие дополнительные требования:

1. Анализатор должен иметь монотонную градуировочную характеристику без перегибов. Изменение степени нелинейности градуировочной характеристики должно характеризоваться только изменением значения в центральной части прогиба. Выполнение этого требования позволит свести ПНФ анализатора к систематической корректировке (регулировке) «нуля» и конечной точки диапазона и периодическому контролю нелинейности в центральной точке, соответствующей максимальному прогибу. Так как такой контроль проводится после регулировки по ПГС, его можно осуществлять непосредственно в условиях эксплуатации.

2. Необходимо нормировать изменение степени нелинейности градуировочной характеристики анализатора во времени, что позволит установить сроки поверки.

3. Конструкция анализатора должна обеспечивать возможность нормирования влияния параметров блоков на изменение нелинейности каждого блока в отдельности. Это позволит разработать рациональную методику контроля нелинейности характеристики анализатора путем проверки нелинейности преобразования блоков.

4. Конструкция анализатора должна быть блочно-модульной, причем число модулей должно равняться числу функциональных блоков в соответствии со структурной схемой прибора.

Выполнение этих требований в сочетании с перспективными методами позволит существенно упростить ПНФ анализатора за счет резкого уменьшения, а в некоторых случаях и исключения использования аттестованных смесей. Это, в свою очередь, обеспечит создание анализаторов, длительное время работающих в автономном режиме без обслуживания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик Д. О., Сахаров Б. Б. Оптико-акустический эффект в физико-химических измерениях. М., Изд-во стандартов, 1969.
2. Заец Е. А. Статическое дрейфание промышленных хроматографов. — Измерительная техника, 1976, № 9.
3. Конопелько Л. А. Эквивалентно-поэлементные методы поверки оптико-акустических газоанализаторов. — Труды метрологических институтов СССР. Л., Энергия, вып. 222 (282), 1978.
4. Конопелько Л. А. Принципы метрологического обеспечения фотоколориметрических газоанализаторов. — Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Состояние и перспективы развития систем и приборов анализа состава веществ». Киев, НТО Прибораром, 1978.

## РАЗРАБОТКА ЭКВИВАЛЕНТНО-ПОЭЛЕМЕНТНЫХ МЕТОДОВ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Фотоколориметрические газоанализаторы (ФГ) микроконцентраций в силу своей универсальности, простоты конструкции и высокой чувствительности находят широкое применение для автоматического контроля воздушной среды. Эффективность их использования в значительной мере определяется качеством и эффективностью системы метрологического обеспечения.

Действующая система метрологического обеспечения ФГ, основанная на широком использовании химического анализа, из-за значительного удельного веса ручных операций, громоздкости, зависимости от большого числа трудноучитываемых факторов имеют низкую метрологическую надежность. Кроме того, реализация ее требует значительных экономических затрат.

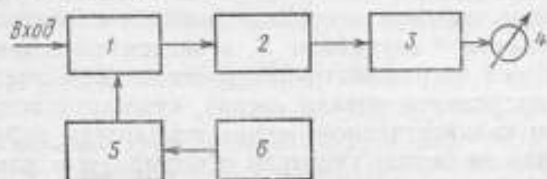


Рис. 1. Блок-схема фотоколориметрического газоанализатора

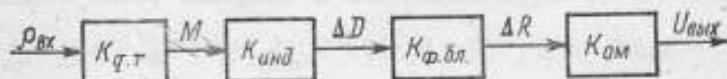


Рис. 2. Структурная схема ФГ

Применение эквивалентно-поэлементных методов поддержания нормального функционирования ФГ в процессе эксплуатации [1] позволяет исключить необходимость использования аттестованных газовых смесей, и таким образом значительно увеличить метрологическую надежность приборов.

Обобщенная блок-схема фотоколориметрического газоанализатора представлена на рис. 1, структурная схема — на рис. 2.

Количество анализируемого компонента определяется формулой

$$M = \rho_{вх} q T \quad (1)$$

где  $q$  — объемный расход анализируемой среды;  $T$  — время цикла.

В общем случае блоки с коэффициентами  $K_{ф,б,л}$  и  $K_{ом}$  можно объединить в блок фотометра с коэффициентом  $K_{ф}$ .

Запишем выходной сигнал ФГ в виде

$$U_{вых} = K_{q,T} K_{инд} K_{ф} \rho_{вх} \quad (2)$$

и обобщенно

$$U_{вых} = K_{пр} \rho_{вх} \quad (3)$$

где  $K_{пр}$  — обобщенный коэффициент преобразования ФГ.

Современные фотоколориметрические газоанализаторы проходят ряд циклов: разработка, изготовление, градуировка, эксплуатация, корректировка показаний по реперу [1], замена индикаторной ленты, корректировка по аттестованной газовой смеси (ПГС), поверка по ПГС, отбраковка в случае необходимости и ремонт. Затем циклы повторяются с этапа градуировки.

Рассмотрим, как описывается общая погрешность измерения ФГ при прохождении им вышеуказанных циклов. Будем считать окружающие условия нормальными. Относительные погрешности обозначим  $\delta$  случайные  $S$ , а систематические  $\theta$ . Выражение для общей погрешности при качественном анализе запишем в виде предельной оценки сверху, суммируя все составляющие [1]. При количественной оценке используем вероятностное суммирование на основе гипотезы о нормальном или равномерном распределении погрешностей измерения.

Используя данные, изложенные на стр. 54, получим выражение для общей погрешности ФГ в процессе эксплуатации

$$\delta_{шк}(t) = \delta_a + \delta_{м,л} + S_{v_a} + S_v + \theta_{ф}(t) + \theta_{х,инд,ф}(t) + \delta_{реп} + 2\delta_{сл} \quad (4)$$

где  $\delta_a$  — погрешность аттестации поверочной газовой смеси (ПГС);  $\delta_{м,л}$  — составляющая погрешности аттестации ПГС в условиях эксплуатации, учитывающая различие в результатах аттестации на разных химико-аналитических установках и разными лаборантами;  $S_{v_a}$  и  $S_v$  — случайные инструментальные погрешности в момент градуировки (регулировки) и в процессе эксплуатации;  $\theta_{ф}(t)$  — систематическая инструментальная погрешность в процессе эксплуатации (фотоблока с омметром);

$\theta_{\text{Кв.л.Ф}}$  — систематическая погрешность, учитывающая изменение нелинейности характеристики преобразования фотометра;  $\delta_{\text{реп}}$  — погрешность репера, включающая погрешности вследствие его неэквивалентности и нестабильности;  $2\delta_{\text{с.т}}$  — общая погрешность (погрешность сличения и допуск на контроль индикатора при выпуске из производства) контроля индикаторных лент, определенная по методике поблочного сличения (см. стр. 64).

Необходимо отметить, что погрешность  $S_{\text{И}}$  состоит из частных погрешностей  $S_{\text{К.т}}$ ,  $S_{\text{Инд}}$  и  $S_{\text{К.Ф}}$ .

В выражении (4) погрешностью  $\theta_{\text{инд}}$ , учитывающей отклонение истинной градуировочной характеристики от принятой, пренебрегаем, так как шкала ФГ нелинейная. Также пренебрегаем (вследствие малости) величинами  $\theta_{\text{К.Ф}}$  и  $\theta_{\text{К.т}}$ . Погрешность  $\theta_{\text{К.Инд}}$  отсутствует, так как индикаторная лента выпускается с гарантированным сроком службы, а потом заменяется.

Выражение (4) характеризует погрешность ФГ в конце межкорректировочного периода. После корректировки показаний по ПГС погрешность  $\theta_{\text{Ф}}(t)$  компенсируется.

Анализируя многолетние данные выпуска и эксплуатации ленточных фотоколориметрических газоанализаторов, можно получить информацию о предельных значениях составляющих погрешности  $\delta_{\text{инд}}$ . Ее оценку проведем, считая, что в идеальном случае погрешности распределены по нормальному закону, в худшем — по равномерному. Учтем также, что  $K_{\text{Инд}}$  зависит от температуры и влажности смеси, и примем

$$K'_{\text{Инд}} = K_{\text{пр}} \cdot \varphi \cdot K_{\text{Инд}} \quad (5)$$

где  $K_{\text{пр}}$  — коэффициент пропорциональности.

Переходя к погрешностям, получим

$$\delta_{K'_{\text{Инд}}} = \delta_{K_{\text{Инд}}} + \delta_1 + \delta_{\varphi} \quad (6)$$

Числовое значение погрешности получим из выражения

$$\begin{aligned} & \sqrt{\delta_A^2 + 2S_{\text{К.т}}^2 + 2S_{\text{К.Инд}}^2 + \delta_1^2 + \delta_{\varphi}^2 + 2S_{\text{Ф}}^2} < |\delta_{\text{шк}}^{\epsilon}| \\ & < 1,12 \sqrt{\delta_A^2 + 2S_{\text{К.т}}^2 + 2S_{\text{К.Инд}}^2 + \delta_1^2 + \delta_{\varphi}^2 + 2S_{\text{Ф}}^2} \end{aligned} \quad (7)$$

Проведя подсчеты, найдем

$$0,17 < |\delta_{\text{шк}}| < 0,19$$

Общая погрешность сличения или контроля индикаторной ленты будет определяться  $2\delta_{сд}$  или  $\delta_{сд} + \delta_{д}$ , где  $\delta_{д}$  — допуск при контроле.

Числовую оценку погрешности  $\delta_{сд}$  можно получить из выражения

$$\begin{aligned} & \sqrt{2S_A^2 + 2S_{K_{q,T}}^2 + 2S_{K_{max}}^2 + \delta_i^2 + \delta_f^2 + 2S_{\theta}^2 + \theta_{K_2}^2} < |\delta_{сд}| \\ & < 1.12 \sqrt{2S_A^2 + 2S_{K_{q,T}}^2 + 2S_{K_{max}}^2 + \delta_i^2 + \delta_f^2 + 2S_{\theta}^2 + \theta_{K_2}^2} \end{aligned} \quad (8)$$

Если принять, что  $\delta_{д}$  установлен  $\pm 10\%$ , то  $2\delta_{сд}$  составит  $\pm 20\%$ . При этом погрешность, учитывающая нестабильность фотометра при поблочном сличении индикатора  $\theta_{K_2}$  была принята равной 1—2% (см. стр. 64).

Таким образом, с учетом только погрешности контроля ленты погрешность анализатора составит 28—30%.

Проведенная оценка межлабораторной погрешности химического анализа на аппаратах типа ВТИ-2 показала, что последняя может составлять 1,5—3% от погрешности самого анализа. При этом необходимо учесть, что фотоколориметрический химический анализ гораздо сложнее объемно-манометрического, поэтому межлабораторная ошибка может быть только больше.

Погрешность репера, используемого в настоящее время в ФГ, фактически не контролируется и ее трудно даже приблизительно оценить. Таким образом, ФГ, находящийся в эксплуатации в нормальных условиях, работает с погрешностью, превышающей установленную величину. Если учесть еще и влияние дополнительных погрешностей ФГ при работе в условиях, отличных от нормальных, то становится ясно, что эксплуатационная погрешность может в два—три раза превышать  $\delta_{ин}$ .

Кроме того, поддержание нормального функционирования ФГ с помощью ПГС требует специальных кадров, помещения, оборудования и т. д.

Таким образом, необходимо либо пересмотреть класс точности ФГ, что нежелательно, либо обеспечить работу его в классе, тем более, что вопрос стоит о снижении  $\delta_{ин}$  в нормальных условиях. Так, согласно ГОСТ 12.1.005—76, определение ПДК (в рабочих условиях) должно проводиться с погрешностью 25%.

Анализ выражения (4) показывает, что основными составляющими погрешностями ФГ являются: погрешность градуировки ФГ  $\delta_{в}$ ,  $S_{УЛ}$ ,  $\delta_{м,л}$ ; погрешность контроля индикаторной ленты  $\delta_{сд}$  и погрешность репера  $\delta_{реп}$ .

Как видно из [2], первая и вторая составляющие могут быть существенно уменьшены при элементарном методе ПНФ, в дан-



ном случае в варианте поблочного сличения рабочего и контрольного анализаторов.

Регулировка в процессе эксплуатации должна производиться по контрольному блоку, этим же методом должна осуществляться поверка фотометра с целью контроля нелинейности характеристики преобразования. Исследования различных вариантов метода эквивалентов позволят использовать в межкорректировочный (межрегулируемый) период репер. Применение для контроля качества ленты образцового газоанализатора даст возможность значительно уменьшить погрешность сличения. Таким образом, для поддержания нормального функционирования ФГ целесообразно:

1) выпуск и первичную градуировку газоанализатора осуществлять на основе поэлементного метода, причем контроль качества блока индикатора и блока фотометра проводить с помощью образцового газоанализатора;

2) поддерживать нормальное функционирование ФГ в условиях эксплуатации на основе:

- замены индикатора,
- регулировки параметров фотоблока по реперу или по контрольному блоку,
- контроля репера по контрольному блоку,
- контроля изменения нелинейности характеристики фотоблока по контрольному блоку.

В соответствии с вышеизложенным погрешность ФГ (без погрешности репера) будет

$$\delta_{\text{шк.п.к.}} = \delta_{\text{гр}}^{\text{об}} + \delta_{\text{к.г.т}} + \delta_{\text{к.инд}} + \delta_{\text{к.ф}} + \delta_{\text{сл.инд}} + \delta_{\text{сл.ф}} + \delta_{\text{п.г.т}} \quad (9)$$

где  $\delta_{\text{гр}}^{\text{об}}$  — погрешность градуировки образцового газоанализатора, состоящая из  $\delta_{\text{р.ва}}$  и  $S_{\text{У.А}}$ ;  $\delta_{\text{к.г.т}}$ ,  $\delta_{\text{к.инд}}$ ,  $\delta_{\text{к.ф}}$  — инструментальные погрешности блоков рабочего газоанализатора;  $\delta_{\text{сл.инд}}$ ,  $\delta_{\text{сл.ф}}$ ,  $\delta_{\text{п.г.т}}$  —

погрешности контроля (поверки) коэффициентов преобразования блоков индикатора, фотометра, расхода и таймера.

Такому методу метрологического обеспечения рабочего фотокolorиметрического газоанализатора соответствует поверочная схема, приведенная на рис. 3.

Здесь подробно не рассматриваются методы и средства контроля блока расхода и таймер, так как эти блоки имеют фиксированные параметры и работают в очень узком диапазоне входных величин. Фактически они являются блоками подготовки пробы, обеспечивающими подачу в измерительный при-

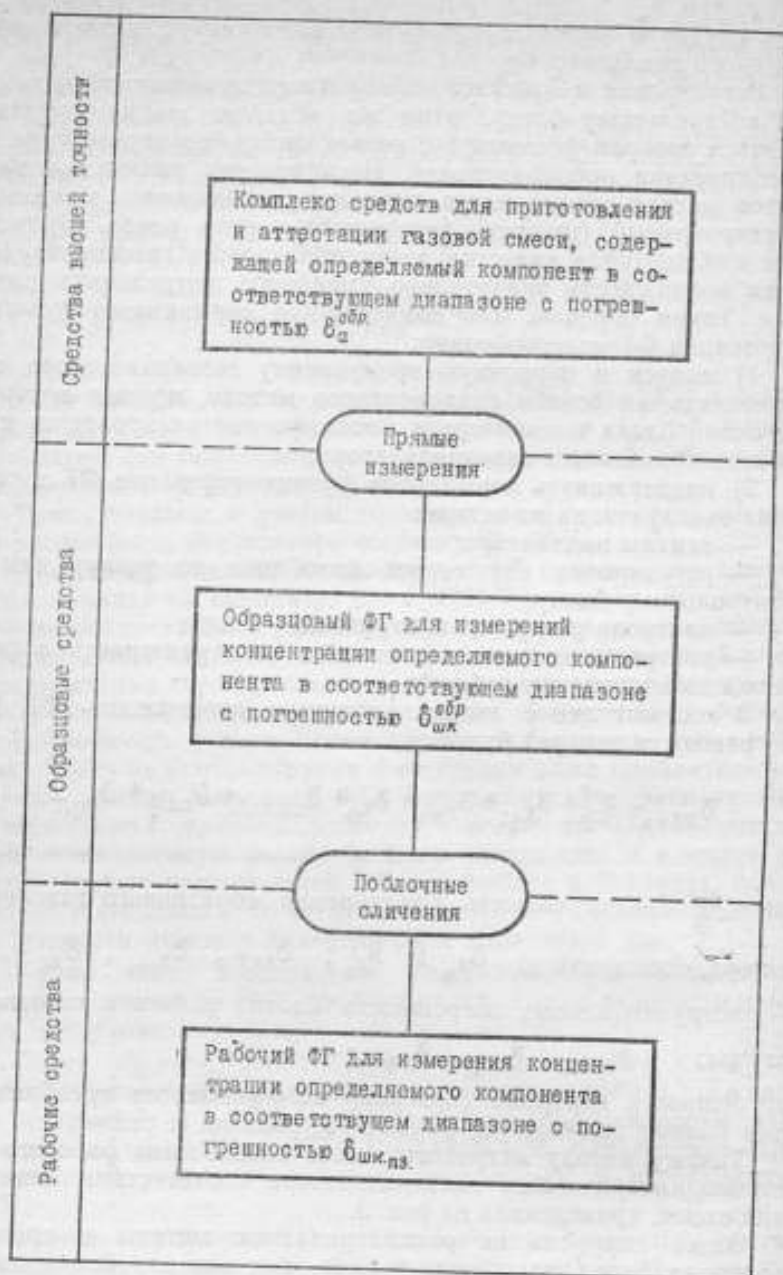


Рис. 3. Поверочная схема для ФГ

бор одного и того же объема анализируемой смеси. Выбор  $K_Q$  и  $K_T$  этих блоков осуществляется также достаточно просто, так как они имеют пренебрежимо малую случайную погрешность. Выбранные значения  $K_Q$  и  $K_T$  измеряются соответствующими образцовыми средствами.

Допуски на параметры этих блоков также могут быть установлены по допустимому изменению показаний ФГ для одной и той же газовой смеси.

Эффективность реализации эквивалентно-поэлементного метода ПНФ фотоколориметрического газоанализатора обеспечивается следующим: тем, что погрешность  $\delta_{\text{инпл}}$  не превышает заранее установленного значения, в нашем случае это может быть  $\delta_{\text{инп}}(i)$  на всех циклах ФГ; высокой метрологической надежностью средств ПНФ ФГ; низкой трудоемкостью, простотой и высоким технико-экономическим эффектом от использования новых методов и средств.

На первом этапе внедрения эквивалентно-поэлементных методов (ПЭМ) ПНФ ФГ для реализации 1-й и 2-й ступеней поверочной схемы будем использовать имеющиеся средства. При этом за счет отбора лучших блоков, более тщательного изготовления и настройки, увеличения трудоемкости измерительных

операций погрешности  $\delta_{\text{рлв}}^{\text{об}}$ ,  $S_{\text{вк}}^{\text{об}}$

могут быть значительно уменьшены. Сложнее обстоит дело с контролем стабильности фотоблока. Здесь возможен вариант контроля на стенде, где фотоблок образцового ФГ, подобный фотоблоку рабочего ФГ, будет сличаться с помощью одной и той же газовой смеси с монохроматическим фотоблоком, который сам контролируется по нейтральному светофильтру. Стабильность светофильтра по величине пропускания контролируется на образцовых средствах согласно соответствующей поверочной схеме.

Необходимость сличения образцового фотоблока с монохроматическим на одном спектральном участке или на нескольких будет определяться прежде всего постоянством спектральной характеристики окрашенного пятна индикаторной ленты для данной концентрации определяемого компонента.

Если принять, что спектральная характеристика индикатора постоянна, можно построить график соотношений показаний образцового  $n_{\text{об}}$  и монохроматического  $n_{\text{мон}}$  фотоблоков во всем диапазоне измерения концентраций определяемого компонента (или изменения оптической плотности окрашенного пятна).

Соотношения спектральных характеристик индикатора образцового и монохроматического фотоблоков показаны на рис. 4.

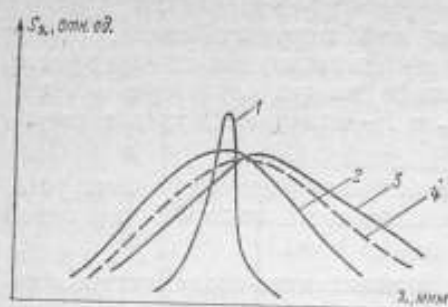


Рис. 4. Соотношение спектральных характеристик индикатора, образцового фотоблока и монохроматического фотоблока: 1 —  $S_{\lambda \text{ мон. ф. бл.}}$ ; 2 —  $S_{\lambda \text{ инд.}}$ ; 3 —  $S_{\lambda \text{ обр. ф. бл.}}$ ; 4 —  $S_{\lambda \text{ обр. ф. бл.}}$

в соответствии с формулой для погрешности сличения блоков\*\*, погрешность корректировки составит

$$\delta_{\text{сд. обр. мон. ф.}} = S_{\text{мон. ф.}} S_{\text{обр. ф.}} \theta_{\text{ст. мон. ф.}} \quad (10)$$

где  $S_{\text{мон. ф.}}$  и  $S_{\text{об. ф.}}$  — случайная инструментальная погрешность блоков с учетом случайной погрешности образования окрашенного пятна;  $\theta_{\text{ст. мон. ф.}}$  — погрешность контроля стабильности монохроматического фотоблока.

Погрешность  $\theta_{\text{ст. мон. ф.}}$  будет определяться выражением

$$\theta_{\text{ст. мон. ф.}} = 2 S'_{\text{мон. ф.}} + \delta_{\text{н. сф.}} \quad (11)$$

где  $S'_{\text{мон. ф.}}$  — случайная инструментальная погрешность блока без учета погрешности образования окрашенного пятна;  $\delta_{\text{н. сф.}}$  — погрешность контроля оптической плотности нейтрального светофильтра.

Все вышесказанное справедливо, если при сличении нелинейность характеристики  $n_{\text{мон}} = f(n_{\text{об}})$  не изменилась. В противном случае зависимость необходимо строить заново. Если считать, что зависимость линейна, то погрешность  $\theta_{\text{ф}}$  будет фактически определяться погрешностью, описываемой формулой (11).

Для контроля стабильности образцового фотоблока можно использовать метод двух фильтров [2] с систематической регулировкой коэффициента преобразования блока по неселективному реперу. В этом случае стабильность спектральной характеристики фотоблока контролируется путем сравнения сигналов от двух фильтров с различными спектральными характеристиками.

\* См. стр. 64.

Особенностью этого метода является необходимость определения допустимого относительного изменения сигналов от двух фильтров. Расчетный метод определения на основе функций влияния затруднен, поэтому следует находить допустимые изменения сигналов, соответствующие очень значительным (нереальным в эксплуатации) изменениям спектральных характеристик фотоблока, экспериментально.

Погрешность градуировки образцового ФГ определяется величинами  $\sigma_{BA}^{об}$  и  $S_{UA}^{об}$ . В свою очередь,  $S_{UA}^{об}$  определяется такими составляющими, как  $S_{K_{ф.т.}}^{об}$ ,  $S_{K_{ома}}^{об}$ ,  $\delta_T^{об}$ ,  $S_{\phi}^{об}$  и  $\delta_{\phi}^{об}$ .

Проведенные исследования химико-аналитических методов анализа показывают, что основным недостатком их является низкая метрологическая надежность. Поэтому даже обеспечение такой системы метрологического обслуживания, при которой имеется возможность локализации химико-аналитического метода анализа, уже существенно повышает достоверность и единство измерений рабочих приборов.

Кроме того, локализация анализа как по месту, так и по времени позволяет резко уменьшить общую погрешность аттестации градуировочной газовой смеси за счет увеличения трудоемкости измерительного процесса, рандомизации некоторых систематических составляющих погрешности. Расчеты показывают, что увеличение количества определений анализируемой смеси, более тщательная градуировка, усреднения по используемым реактивам из разных партий, применение мерной посуды, очистка некоторых реактивов позволяют уменьшить погрешность в три — четыре раза.

Погрешность  $S_{UA}^{об}$ , в первую очередь, определяется погрешностью лент: неравномерностью чувствительности ленты по длине и от ленты к ленте. Главная задача — произвести усреднение чувствительности ленты по длине, так как изменение чувствительности от ленты к ленте влияет только на процент брака готовых лент, поступивших из производства. Если отобрать партию лент, изготовленных особенно тщательно, и считать, что отклонение их чувствительности от номинальной подчиняется нормальному распределению, то эту погрешность также можно уменьшить в три — четыре раза.

Тщательный отбор и регулировка позволяет подобрать блоки расхода и таймера с  $S_{\phi}$  и  $S_T \leq 1\%$ .

Изготовление прецизионного омметра и отбор фотоблока позволяет реально достигнуть  $S_{\phi}^{об} \leq 1\%$ .

Применение образцовых средств измерения температуры и влажности позволяет обеспечить  $\delta_{T^{об}} < 1\%$  и  $\delta_{\phi}^{об} < 2\%$ .

В соответствии с формулой (9), погрешность контроля ни-

дикаторных лент методом поблочного сличения определяется выражением

$$\delta_{\text{сл.инд.}} = S_{\text{УА}}^{\text{обр.}} + \delta_{\text{рвн.}}^{\text{обр.}} S_{\text{УА}} + \theta_{\text{ж2}} + 2S_{\text{рвн.}} \quad (12)$$

Таким образом, из проведенного анализа следует, что погрешность  $S_{\text{УА}}^{\text{об}}$  состоит из  $S_{\text{ф}}$ ,  $S_{\text{инд.}}^{\text{об}}$ ,  $S_{\text{Кф,Т}}^{\text{об}}$ ,  $\delta_{\text{т}}^{\text{об}}$  и  $\delta_{\text{ф}}^{\text{об}}$ ;

$\delta_{\text{рвн.}}^{\text{об}}$  определяется  $\frac{\delta_{\text{рвн.}}}{4}$ ;  $S_{\text{УА}}$  состоит из  $S_{\text{инд.}}$ ,  $S_{\text{Кф,Т}}^{\text{об}}$  и  $S_{\text{ф}}^{\text{об}}$

$S_{\text{УА}}$  — определяется случайной погрешностью химического анализа газовой смеси при контроле индикатора  $K_{\text{инд.}}$ . Учитывая условия производства (ограниченная трудоемкость), эта погрешность не может быть менее 2%.

Аналогично, погрешность контроля фотометров методом поблочного сличения при выпуске из производства при условии, что параметры рабочего фотометра регулируются по параметрам образцового фотометра,

$$\delta_{\text{сл.ф.}} = S_{\text{УА}}^{\text{обр.}} + S_{\text{УА}}^{\text{обр.*}} + \theta_{\text{ж2}} \quad (13)$$

где  $S_{\text{УА}}^{\text{обр.}}$  — случайная инструментальная погрешность образцового ФГ (при сличении фотоблоков);  $S_{\text{УА}}^{\text{обр.*}}$  — случайная инструментальная погрешность образцового ФГ с рабочим фотоблоком (при их сличении).

Погрешность  $S_{\text{УА}}^{\text{об}}$  состоит из  $S_{\text{Кф,Т}}^{\text{об}}$ ,  $S_{\text{ф}}^{\text{об}}$  и случайной погрешности изменения оптической плотности окрашенного пятна  $S_{\text{D}}$ .

Погрешность  $S_{\text{УА}}^{\text{об}}$  состоит из  $S_{\text{Кф,Т}}^{\text{об}}$ ,  $S_{\text{ф}}$  и  $S_{\text{D}}$ . Погрешность  $S_{\text{D}}$ , как показали результаты исследований, определяется в общем случае погрешностями  $\delta_{\text{рвн.}}$  и  $S_{\text{Кинд.}}$ . Эксперименты показывают, что при сличении двух фотоблоков можно свести к минимуму погрешность  $S_{\text{D}}$  за счет использования одной и той же газовой смеси в емкостях из инертного плохо сорбирующего материала. Погрешности в этом случае можно снизить до 1,5—2%, проводя сличения на близко расположенных участках ленты и многократно.

Численный расчет  $\delta_{\text{шк.п.э}}$  по формуле (9) с учетом использования промежуточного блока для регулировки параметров (коэффициента преобразования) рабочего блока дает

$$18\% < |\delta_{\text{шк.п.э}}| < 20\%$$

Это значение справедливо и для условий эксплуатации, что подтверждает возможность применения поэлементно-эквивалентного метода метрологического обеспечения ФГ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конопелько Л. А. Принципы метрологического обеспечения фотоколориметрических газоанализаторов. — Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Состояние и перспективы развития систем и приборов анализа состава веществ». Киев, НТО Приборпром, 1978.

2. А. с. № 615399. Способ проверки оптико-абсорбционного анализатора. Ковалев Ф. И., Конопелько Л. А., Машев В. М. Опубл. в БИ, 1978, № 26.

Поступила в редакцию 6.06.1979 г.

### ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗОВ В МИКРОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Ввиду актуальности проблемы контроля загрязнителей атмосферы и других аналитических задач многими авторами исследовались возможности применения микроволновой спектроскопии для качественного и количественного анализа газовых смесей [1, 2, 3].

Все возрастающий интерес к микроволновой спектроскопии объясняется прежде всего большой разрешающей способностью, не достигаемой в других диапазонах электромагнитного спектра [3].

Известно, что спектр поглощения газа в микроволновой области обуславливается переходами между вращательными энергетическими уровнями молекулы и представляет ряд изолированных линий с частотами поглощения, строго индивидуальными для каждого вещества. Молекула каждого анализируемого газа в силу различий состава, геометрических размеров и изотопных вариаций имеет строго определенные моменты инерции, что и определяет характерные частоты вращательных переходов, при этом расстояние между линиями в 20 и более раз превышает ширину линии. Это ослабляет эффект перекрывания спектров, принадлежащих различным газам, в результате чего создаются предпосылки для получения большой селективности измерения состава многокомпонентных смесей.

Реализуя высокую разрешающую способность метода, необходимо учитывать причины уширения вращательных линий как одного из факторов, влияющих на избирательность анализа. Естественная ширина линии, измеренная в единицах частоты, имеет порядок  $1/\tau_0$ , где  $\tau_0$  — среднее время жизни атома или молекулы в данном состоянии. При вероятностном распределении по энергетическим уровням естественная ширина линии пропорциональна кубу частоты и составляет в микроволновом диапазоне  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  Гц. Основными факторами, вызывающими



явление уширения линии, являются: соударения между молекулами (уширение от давления), соударения молекул со стенками поглощающей ячейки, доплеровский эффект, модуляционное уширение, эффект насыщения. Первый из перечисленных факторов является преобладающим до давления порядка нескольких единиц паскаля, когда ширина линии составляет 30—100 кГц. Дальнейшее уменьшение ширины линии ограничивается доплеровским эффектом и остальными факторами. Исследуя смесь из 100 веществ [7], при разрешающей способности спектрометра 0,25 мГц, авторы наблюдали только 10 случаев, когда из 2000 линий перекрывались две вращательных линии различных компонентов. Так, при применении спектрометра с разрешением 0,1 мГц и работе на двух линиях вещества сильной или средней интенсивности была получена полная идентификация 33 компонентов в смеси [4].

Количество анализируемого газа можно определять путем измерения интенсивности поглощения газа на одной из линий. При давлениях, обычно используемых в микроволновой спектроскопии, интенсивность поглощения составляет

$$\tilde{\gamma} = \frac{8 \pi^2 x P f S}{3 c K^2 T^2 (2j+1)} \mu^2 \frac{\nu^2 \Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2} \quad (1)$$

где  $x$  — концентрация газа;  $P$  — давление в поглощающей ячейке;  $f$  — доля молекул вещества, находящихся в нижнем состоянии перехода;  $S$  — вероятность перехода;  $\mu$  — электрический дипольный момент;  $\nu$  — частота микроволнового излучения;  $\nu_0$  — частота максимума линии;  $\Delta\nu$  — полуширина линии;  $C$  — скорость света;  $K$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $j$  — квантовое число.

При  $\nu = \nu_0$

$$\tilde{\gamma}_{\max} = \frac{8 \pi^2 x S f \mu^2 \nu^2}{3 c K^2 T^2 (2j+1) \left(\frac{\Delta\nu}{P}\right)} \quad (2)$$

Отношение  $\frac{\Delta\nu}{P}$  является постоянной величиной для каждого газа, следовательно, измерения могут производиться без учета влияния давления в области, где уширение вследствие давления является преобладающим. Тогда из выражения (2) следует, что величина  $\tilde{\gamma}_{\max}$  пропорциональна концентрации  $x$ . Однако постоянство  $\frac{\Delta\nu}{P}$  не всегда имеет место.

Отношение  $\frac{\Delta\nu}{P}$  чистого газа может быть совершенно отличным от  $\frac{\Delta\nu}{P}$  газа в анализируемой смеси, где есть газы с иными меж-

молекулярными взаимодействиями. В этом случае необходимо определить  $\Delta\nu$ , тогда, как следует из (2), путем измерения  $\gamma_{\max}$  находим значение парциального давления анализируемого газа  $P_x$ .

Величина  $\Delta\nu$  обратно пропорциональна среднему времени столкновения между молекулами  $\tau$ , поэтому можно использовать градуировочную смесь с составом, близким к составу анализируемой смеси, и  $\Delta\nu$  можно не учитывать. В случае измерения микроконцентраций газов, в которых большинство столкновений анализируемых молекул происходит с молекулами разбавителя, например, азота, величина  $\Delta\nu$  будет также постоянна при измерении остальных микрокомпонентов смеси, и тогда  $\gamma_{\max}$  будет пропорционально количеству поглощающих молекул в единице объема. Существенной трудностью при определении концентрации является также измерение поглощения с необходимой точностью. Например, при интенсивности поглощения  $10^{-6}$  см $^{-1}$  и использовании в качестве поглощающей ячейки СВЧ-резонатора с эквивалентной длиной хода луча, равной 20 м, поглощается всего несколько десятых процента падающего излучения. Таким образом, необходимо производить достаточно точные измерения очень малых изменений микроволновой мощности. Используемые до настоящего времени для этой цели СВЧ-диоды являются несовершенными и ненадежными функциональными элементами микроволновых спектрометров. Разброс и нестабильность их параметров не позволяют получить необходимые метрологические характеристики. Кроме того, детекторы такого типа не позволяют повышать пороговую чувствительность по поглощению (т. е. по концентрации анализируемого газа) путем увеличения мощности СВЧ-излучения, так как при этом ухудшаются их шумовые характеристики.

Применение метода микроволновой спектроскопии для количественного анализа газовых смесей ограничивается следующими факторами: вероятностью наложения штарковских компонент на линии других газов, не присутствующих в градуировочной смеси; неэффективностью ее при больших давлениях, когда имеется возможность повысить чувствительность увеличением СВЧ-мощности без риска насыщения линии; влиянием нестабильности амплитуды модуляции Штарка на точность измерения интенсивности поглощения.

В работе [5] впервые в микроволновом диапазоне была исследована возможность применения оптико-акустического метода детектирования, основанного на регистрации изменений характеристик газа под воздействием излучения и являющегося одним из наиболее эффективных методов газового анализа. В [6] были проанализированы преимущества замены в субмиллиметровом диапазоне традиционных СВЧ-диодов оптико-акустическим детектором, и указано, что применение оптико-аку-

стического эффекта позволяет избежать трудностей повышения чувствительности путем мощности излучения.

Авторами был разработан и испытан макет анализатора с применением перестраиваемого микроволнового оптико-акустического приемника (МОАП), а также впервые создан ряд перестраиваемых МОАП для измерения концентраций ряда газов. На рис. 1 изображен МОАП, перестраиваемый в диапазоне 23 Гц. Лучеприемным объемом, а также поглощающей камерой является цилиндрический СВЧ-резонатор 2, работающий на  $TE_{011}$ -типе волны. Излучение микроволнового генератора 1 мощностью 30 мВт, активным элементом которого является диод Ганна, модулировалось с частотой, равной частоте механического резонанса электродинамического преобразователя пульсаций давления 3. Сигнал с преобразователя усиливался, выделялся синхронным детектором и поступал на показывающий прибор. Значение приведенных ко входу шумов составляло 1 мВ. Амплитуда первой гармоники пульсаций давления в камере определяется выражением

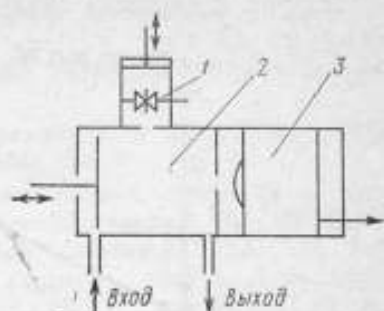


Рис. 1. Схема перестраиваемого МОАП в диапазоне 23 Гц: 1 — микроволновый генератор; 2 — СВЧ-резонатор; 3 — преобразователь пульсаций давления

$$\Delta p_1 = \frac{\Delta W}{V} \cdot \frac{\theta}{\sqrt{1 + (\omega \theta)^2}} A \quad (3)$$

$$\text{где } A = \frac{8,38 R}{\mu C_V} = \text{const } \theta = \frac{PVC_V}{\chi FRT}$$

$\theta$  — тепловая постоянная камеры (резонатора);  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mu$  — молекулярный вес газа;  $T$  — температура газа;  $C_V$  — теплоемкость при постоянном объеме;  $\Delta W$  — поглощаемая газом мощность излучения;  $\omega$  — частота модуляции излучения;  $\chi$  — коэффициент теплопроводности;  $F$  — площадь поверхности камеры;  $V$  — объем камеры.

Для измерения пороговой чувствительности по концентрации макет МОАП помещался в замкнутую камеру вместе с ампулой чистого вещества, которое диффундировало в пространство камеры через стенки ампулы. Если известны скорость диффузии и полезный объем камеры, то легко рассчитать, какие концентрации создаются в камере через определенные промежутки времени. Например, при скорости диффузии  $NO_2$ , равной 1 мг/ч, концентрация 10 мг/м<sup>3</sup> в камере создавалась через

10 ч. За пороговую концентрацию принималась концентрация, формирующая в МОАП сигнал, превышающий вдвое значение шумов. При атмосферном давлении пороговая чувствительность по концентрации  $\text{NO}_2$  составила  $2 \text{ мг/м}^3$ .

На рис. 2 показана градуировочная характеристика макета,

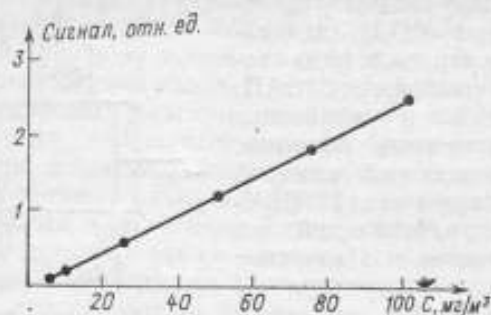


Рис. 2. Градуировочная характеристика МОАП

полученная вышеописанным способом при измерении микроконцентраций  $\text{NO}_2$  в воздухе.

Следует указать, что такие длительные измерения были возможны благодаря высокой стабильности характеристик МОАП, которая определялась в основном стабильностью электронной схемы обработки и составляла 3%. Температурный коэффициент мощности (ТКМ) СВЧ генератора составлял  $10^{-4}$ .

Необходимо отметить, что применение оптико-акустического детектирования дает возможность повышать пороговую чувствительность путем применения более мощных генераторов или подключением нескольких генераторов на один резонатор.

Минимально обнаруживаемое поглощение определяется из выражения

$$\gamma_{\min} = \frac{4\pi W_{\min}}{\theta \lambda W_0}, \text{ см}^{-1} \quad (4)$$

где  $w_{\min} = 10^{-10} - 10^{-9}$  Вт — предельная чувствительность оптико-акустического приемника, определяемая флуктуациями температуры газа в резонаторе;  $\theta$  — добротность резонатора;  $\lambda$  — длина волны линии поглощения газа;  $w_0$  — поступающая в резонатор мощность.

Ограничением повышения чувствительности путем увеличения  $w_0$  является эффект насыщения линии. Однако, как показывает расчет, для избирательного анализа смеси основных газов-загрязнителей атмосферы достаточно давление порядка 1,3 Па. При таких условиях мощность излучения может составлять несколько ватт без опасности насыщения. Современные

источники излучения дают возможность применять малогабаритные, стабильные по частоте и по мощности СВЧ-генераторы, объемом в несколько кубических сантиметров мощностью до 500 мВт.

Таким образом, при оптимальном построении МОАП возможно надежное детектирование десятых долей миллиграммов на кубический метр газа, имеющего линии поглощения сильной или средней интенсивности.

Избирательность метода проверялась в диапазоне макроконцентраций при давлении 266,6448 Па.

Использовались смеси аммиак — воздух, фреон-22 — воздух с концентрациями 30 и 50% об. соответственно. При настройке резонатора на линию поглощения фреона-22 (23,308 Гц) МОАП не реагировал на смесь аммиак — воздух, и наоборот, на линиях поглощения (23,098 Гц, 23,232 Гц) МОАП не реагировал ни на смесь фреон-22 — воздух, ни на чистый фреон-22.

Для иллюстрации возможности избирательного анализа в многокомпонентных смесях на рис. 3 показан участок спек-

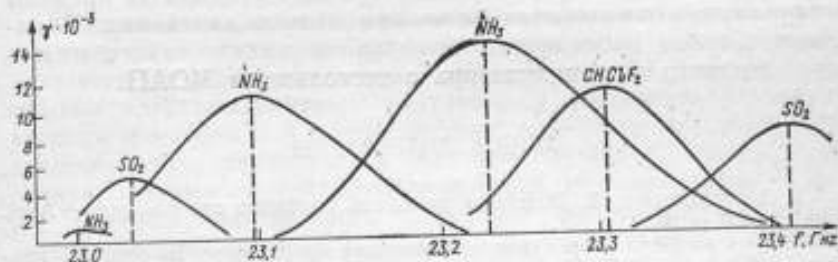


Рис. 3. Спектры поглощения  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CHClF}_2$  при давлении 1333,2 Па

трамагнитного диапазона с вычисленными контурами линий для смеси из:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ . Видно, что анализ таких газов, как  $\text{SO}_2$  и  $\text{NH}_3$  (на линии 23,098 Гц) можно производить без учета влияния остальных компонентов смеси, а также окиси углерода, двуокиси углерода, кислорода, азота, которые либо вообще не поглощают в микроволновом диапазоне, либо имеют линии поглощения на другом участке спектра при давлении 1333,224 Па.

Для анализа  $\text{NO}_2$  в указанной смеси необходимо использовать группу линий в области 26,6 Гц при давлении 133,32—266,64 Па.

Дальнейшие исследования показали, что для избирательного анализа многокомпонентных смесей целесообразно разрабатывать ряд МОАП на выбранные частоты линий для каждого газа. Была разработана серия микроволновых приемников для анализа некоторых газов (см. таблицу).

Линия поглощения Гц	Анализируемый газ
23,098	NH <sub>3</sub>
26,61	NO <sub>2</sub>
23,308	CHClF <sub>2</sub>
23,42	
26,77	SO <sub>2</sub>

Расчет резонаторов производился для случая максимальной добротности  $Q$  и равенства диаметра высоте. Вследствие небольшого различия в геометрических размерах резонаторов тепловые параметры последних также изменялись в небольших пределах. Технологический разброс при изготовлении был таким, что частота настройки резонатора не выходила за пределы центра линии поглощения даже при низких давлениях. В настоящее время проводятся исследования макета такого многокомпонентного газоанализатора с несколькими МОАП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Armstrong S. Molecular rotational resonance spectroscopy. — Appl. Spectr., 1969, v. 23, № 6.
2. Lovas F. J. Application of microwave spectroscopy to chemical analysis. — ICA Teans, 1975, № 2.
3. Hrubesh L. W. Microwave rotational spectroscopy: a Technique for specific pollutant monitoring. — Radio Science, 1973, v. 8, № 3.
4. Jordan E. J., Everette T. B. Determination of number of frequency measurements necessary for microwave identification of gas in mixture. — Anal. Chem., 1971, v. 43, № 6.
5. Рудин В. Л. Оптико-акустический приемник электромагнитных волн сантиметрового диапазона и его применение для количественного газового анализа. — Оптика и спектроскопия, 1968, т. 24, вып. 4.
6. Белов С. П., Буренин А. В., Герштейн Л. И. и др. Миллиметровая и субмиллиметровая широкодиапазонная радиоспектроскопия газов с высокой чувствительностью. — Оптика и спектроскопия, 1973, № 35.
7. Townes G. H., Schawlow A. L. Microwave spectroscopy. — N. Y., 1955.

Поступила в редакцию 6.06.1979 г.

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МИКРОКОМПОНЕНТОВ АТМОСФЕРЫ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Методы спектрального абсорбционного анализа получили широкое распространение прежде всего потому, что они основываются на хорошо известных закономерностях между поглощением электромагнитного излучения и содержанием определяемого компонента в смеси, которые позволяют построить градуировочную характеристику без использования стандартных градуировочных смесей. Немаловажным является также наличие методик спектральных измерений прозрачности газовых смесей, обеспечивающих хорошую точность и высокую чувствительность определения микропримесей газов.

Для разработки комплекса аппаратуры необходимо было провести сравнение чувствительности различных методов абсорбционного спектрального анализа, определить возможные пределы обнаружения микрокомпонентов и оптимальные условия измерений.

В зависимости от структуры полос поглощения определяемого газа и спектрального разрешения аппаратуры в абсорбционном анализе используются измерения спектрального поглощения  $A$ , в центре спектральной линии или интегрального поглощения отдельной линии  $A_{\lambda}$  или всей полосы поглощения  $A_{\nu}$  [1]. Эффективность различных методов определяется пределом обнаружения и коэффициентом чувствительности  $S$ , который является производной градуировочной характеристики при определяемом содержании  $\omega = q_{\nu}L$ , где  $q_{\nu}$  — концентрация;  $L$  — длина оптического пути. На рис. 1 представлена зависимость

$$S_{\nu} = \frac{dA_{\nu}}{d\omega}$$

в центре линии, среднего поглощения спектральной линии

$$S_{\lambda} = \frac{dA_{\lambda}}{d\omega} \text{ и полосы поглощения } S_{\bar{A}} = \frac{d\bar{A}}{d\omega}$$

на примере полосы поглощения  $\text{CO}_2$  при давлении 1 атм и температуре 273 К.

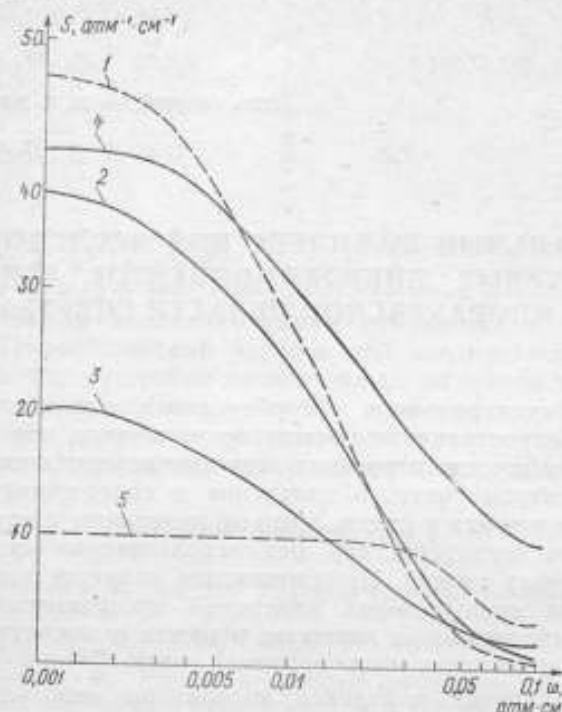


Рис. 1. Коэффициенты чувствительности абсорбционных методов:

1, 2 и 3 — при измерении центра линии  $\text{CO}_2$  ( $2172,6 \text{ cm}^{-1}$ ) для спектрального разрешения  $\Delta \nu$ , равного соответственно 0,01; 0,1 и 0,5  $\text{cm}^{-1}$ ; 4 и 5 — при измерении интегрального поглощения линии CO ( $2172,6$  и  $2143 \text{ cm}^{-1}$  соответственно). Масштаб 0,1 S

Среднее поглощение  $\bar{A}$  — это отношение интегрального поглощения к величине спектрального участка  $\Delta \nu$ , занимаемого линией или полосой поглощения

$$\bar{A} = \frac{A}{\Delta \nu}$$

Из рис. 1 следует, что наибольший коэффициент чувствительности при малых содержаниях определяемого газа реали-



зается при измерении  $A$ , поглощения в центре спектральной линии. При этом его значение существенно зависит от спектрального разрешения аппаратуры  $\delta\nu$ . Для методов интегрального поглощения максимальное значение коэффициента чувствительности наблюдается при малых содержащих  $\omega$ , где  $\frac{\partial \bar{A}}{\partial \omega} = \text{const}$

Эта область содержаний соответствует линейной зависимости интегрального поглощения от содержания  $A \approx \omega$  и представляется удобной для количественного анализа. Однако из-за относительно малой чувствительности методов интегрального поглощения они используются в основном для определений содержаний тяжелых многоатомных газов, имеющих сглаженную структуру полос поглощения, и в случаях, когда спектральное разрешение имеющейся аппаратуры много больше полуширины спектральных линий.

Предел обнаружения микропримесей в газовых смесях при учете всех факторов, влияющих на градуировочную характеристику, определяется погрешностью измерения сигнала. Точность измерения спектров поглощения зависит, в основном, от шумов приемно-регистрирующей аппаратуры, которые в инфракрасных спектрометрах не зависят от величины регистрируемого светового потока.

При определении микропримесей абсорбционными методами для получения необходимых оптимальных длин оптического пути применяют многоходовые кюветы. Пропускание кюветы  $P_n$  зависит от количества проходов  $n$  светового луча в кювете:  $P_n = P_1^n$ , где  $P_1$  — пропускание кюветы при одном прохождении. В области содержаний, соответствующих пределу обнаружения, спектральное и интегральное пропускание смеси газов  $P$  линейно зависит от содержания определяемого компонента, и тогда для отношения сигнал/шум можно записать

$$N = \frac{\Phi_c}{\Phi_{ш}} = \frac{\Phi_0 P P_k}{\Phi_{ш}} = \frac{\Phi_0 P_2 n P_1^n}{\Phi_{ш}} \approx n P_1^n \quad (1)$$

где  $\Phi_0$  — сигнал без кюветы;  $\Phi_{ш}$  — сигнал шума;

$$P \approx k \rho_B L \approx k \rho_B l_0 n = P_2 n ; P_2 = k \rho_B l_0 ;$$

$l_0$  — длина оптического пути при одном прохождении кюветы;  $k$  — коэффициент поглощения;  $\Phi_c$  — измеряемый сигнал.

Из (1) следует, что  $N$  имеет максимум при  $n_{\text{max}} = \frac{1}{|\ln P_1|}$ .  
Применяемые покрытия отражающих зеркал имеют в ИК-области коэффициент отражения  $q \approx 0,97$  и, соответственно,

$n_{\max} \approx 35$ . Предел обнаружения  $\rho_{B\min}$  зависит от параметров используемой аппаратуры:  $\Phi_0/\Phi_{\text{ш}}$  и  $l_0$ .

В табл. 1 приведены оценки  $\rho_{B\min}$  некоторых газов в смеси с азотом для  $\Phi_0/\Phi_{\text{ш}} = 1000$ ;  $l = 2$  м и  $n = 35$ .

Таблица 1

Газ	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$k$ ( $\nu$ ), $\text{атм.}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\rho_{B\min}$ , $\text{ppb}$
CO	2140	9,76	1
CO <sub>2</sub>	667	6,73	0,15
	2320	183	0,05
NO <sub>2</sub>	1876	2,35	5
	1318	0,877	10
SO <sub>2</sub>	1361	13,22	0,01
CH <sub>4</sub>	1310	1736	0,01
	3000	2381	0,01
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	950	172	0,06
	2990	1,67	6
H <sub>2</sub> S	1290	0,04	250

Коэффициенты поглощения получены в работе [3] экспериментально с спектральным разрешением порядка нескольких обратных сантиметров. Улучшение спектрального разрешения существенно увеличивает коэффициент чувствительности (рис. 1) и приводит к уменьшению величины  $\rho_{B\min}$ . Расчеты показывают, что например, для линии CO (2172,8  $\text{см}^{-1}$ ) при  $P = 1$  атм.,  $\theta = 300$  К и спектральном разрешении  $\delta\nu = 0,1$   $\text{см}^{-1}$ ,  $\rho_{B\min}$  составляет 0,2  $\text{ppb}$ .

Если абсолютная погрешность измерения спектрального пропускания  $\Delta P$  постоянна, наименьшая погрешность  $\frac{\Delta \rho_B}{\rho_B}$  будет равна  $2,7 \Delta P$  при измерении в области  $0,2 \leq P \leq 0,7$ .

Существующие методики измерений спектральной прозрачности имеют абсолютную погрешность пропускания не менее

$$0,1\%, \text{ что соответствует } \left( \frac{\Delta \rho_B}{\rho_B} \right)_{\min} = 0,3\%$$

Однако из-за погрешности построения градуировочной характеристики, зависящей от точности определения коэффициентов поглощения и инструментальных погрешностей, относительная погрешность  $\frac{\Delta \rho_B}{\rho_B}$  обычно больше, чем  $2,7 \Delta P$ .

Зависимость коэффициента поглощения в спектральной линии от давления и соответствующее изменение сигнала накладывают ограничения на возможные диапазоны давлений анализируемой смеси.

На рис. 2 приведены расчетные спектры участка полосы поглощения  $\text{CO}_2$  при давлениях в смеси  $\text{CO}_2$  и азота 0,1 атм., 1 атм., 10 атм и содержании  $\omega_{\text{CO}_2} = 0,002$  атм. см. При увеличении давления в смеси происходит ослабление сигнала в центре спектральной линии и сглаживание структуры спектра. Аналогичным образом на регистрируемый спектр воздействует и изменение спектрального разрешения аппаратуры  $\delta\nu$  (рис. 3). На основании проведенного анализа чувствительности методов и ее зависимости от спектрального разрешения и условий измерений, обеспечивающих определение микрокомпонентов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др.) с концентрацией  $\rho_B \approx 1$  ppm, были сделаны выводы, что комплекс аппаратуры для спектрального абсорбционного анализа микропримесей должен удовлетворять следующим основным характеристикам: спектральное разрешение  $\delta\nu \geq 0,1-0,2 \text{ см}^{-1}$ , точность регистрации спектров поглощения  $\sim 1\%$ , длина оптического пути в многоходовой кювете  $L=100$  м и давление анализируемой смеси — не более 10 атм. Основными узлами комплекса являются многоходовая термостатируемая кювета и спектрометр.

Наиболее перспективным представляется применение лазерных спектрометров, имеющих высокие энергетические и спектральные характеристики. В настоящее время из-за ограниченности выделяемых спектральных интервалов лазеры используются для анализа небольшого числа газов. Лучший серийный спектрометр ИКС-31 имеет спектральное разрешение  $\delta\nu \geq 0,5 \text{ см}^{-1}$ , поэтому возникла необходимость в разработке прибора со спектральным разрешением

$\delta\nu \approx 0,1-0,2 \text{ см}^{-1}$  в области спектра 1—15 мкм.

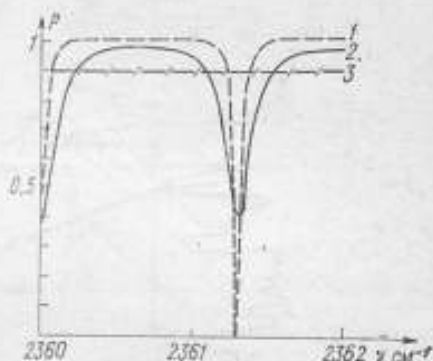


Рис. 2. Расчетные спектры полосы поглощения  $\text{CO}_2$  для  $\omega = 0,002$  атм. см.  $\Theta = 273 \text{ К}$  и  $P$ , равного: 1—0,1; 2—1 и 3—10 атм.

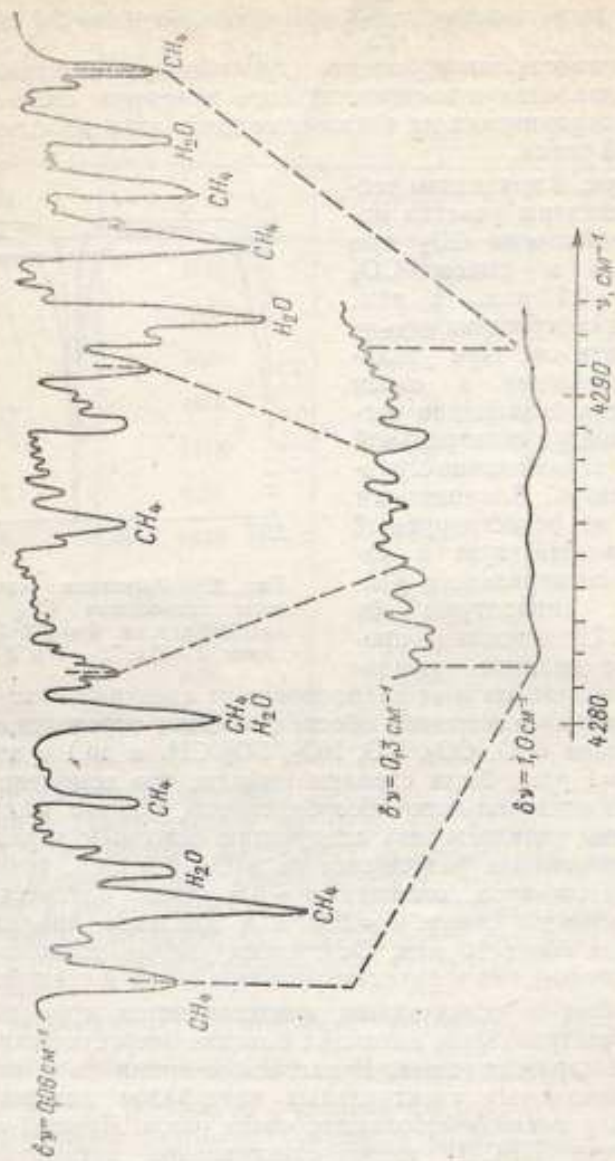


Рис. 3. Спектр атмосферы при разном спектральном разрешении  $\delta\nu$

Оптическая схема разработанного спектрального комплекса дана на рис. 4, отдельные его узлы имеют следующие характе-

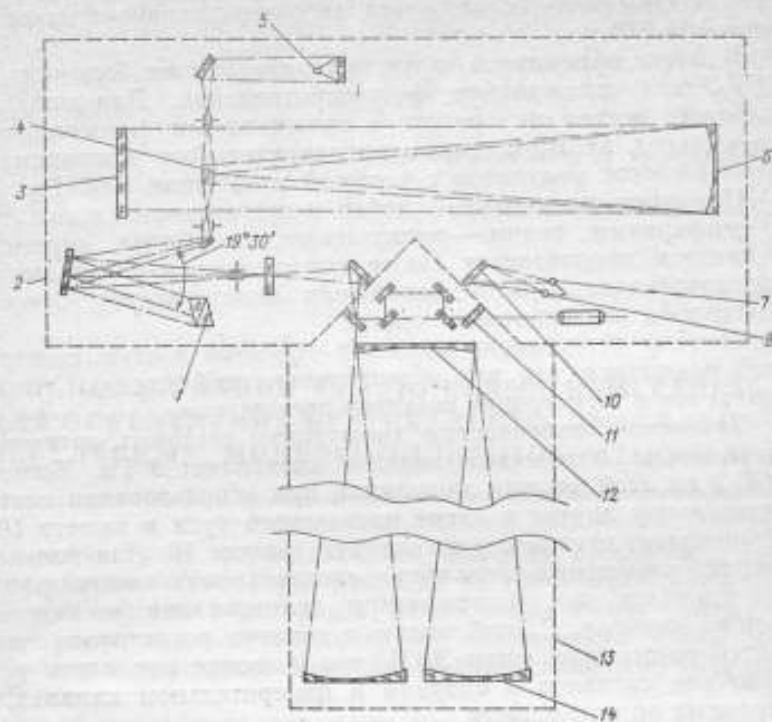


Рис. 4. Оптическая схема спектрального комплекса:  
 1, 4 — призмы; 2 — дифракционно-вакуумный спектрометр; 3 — решетка; 5 — приемник; 6 — параболическое зеркало; 7 — глобар;  
 8 — лампа; 9 — лазер; 10, 12 и 14 — зеркала; 13 — многоходовая кювета;  
 11 — модулятор

ристики: базовая длина многоходовой термостатируемой кюветы равна 1800 мм, максимальное количество ходов 80, диапазон рабочих давлений 1,33 Па 2020 Па, диапазон температур 150—450 К. Внутренние детали кюветы изготовлены из нержавеющей стали, для покрытия зеркал использовано золото.

Спектрометр состоит из дифракционного монохроматора, предварительного призмного монохроматора и блока приемника излучения. В дифракционном монохроматоре используется параболическое зеркало с  $f=822$  мм и набор дифракционных решеток с размером заштрихованной части  $150 \times 140$  мм, теоретическое спектральное разрешение монохроматора в области спектра  $2000 \text{ см}^{-1}$  составляет  $0,05 \text{ см}^{-1}$  [4].

Для поворота решетки используется синусный механизм с шаговым двигателем. Ширина входной и выходной щели из-

меняется вручную. Предварительный монохроматор обеспечивает первоначальную монохроматизацию излучения в области 1—15 мкм с помощью сменных призм из NaCl и CaF<sub>2</sub>. В качестве коллиматора используется внеосевое параболическое зеркало с  $f=278$  мм.

В блоке приемников излучения размещается болометр типа БСГ-2 или охлаждаемое фотосопротивление. Для модуляции светового потока при работе с охлаждаемым фотосопротивлением перед входной щелью предварительного монохроматора располагается модулятор с частотой модуляции 1000 Гц.

Источники излучения — глобар и светозмерительная лампа с сапфировым окном — располагаются в блоке осветителя, в котором производится также коммутация измерительного и опорного каналов. Блок осветителя конструктивно оформлен в виде узла многоходовой кюветы.

Система регистрации является основной частью спектрального комплекса, так как обеспечивает необходимую точность измерения и регистрации спектров поглощения.

Благодаря особенностям коммутации световых потоков частота смены оптических каналов составляет 9 Гц. Болометр БСГ-2 на этой частоте модуляции при использовании светозмерительной лампы и длине оптического пути в кювете 100 м обеспечивает отношение сигнал/шум, равное 10. Для получения лучшего отношения сигнал/шум следует использовать накопление сигналов при многократном сканировании исследуемого участка спектра. С этой целью в системе регистрации планируется применение мини ЭВМ, что позволит проводить также сравнение сигналов в опорном и измерительном каналах, измеряемых по отдельности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пеннер С. С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М., Изд-во иностр. литер., 1963.
2. Jogle J. D. Sensitivity and limit of detection in quantitative spectrophotometric methods. — *Journ. Chem. Educ. (USA)*, 1974, v. 51, № 3.
3. Samrani P., Fang C. S., Prohgle H. W. Coefficient for Certain Pollutant gases. — *Appl. Spectr.*, 1972, v. 26, № 3.
4. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов. Л., Машиностроение, 1970.

Поступила в редакцию 6.06.1979 г.

## ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СПУТНИКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ПРОФИЛЕЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МИКРОКОМПОНЕНТОВ АТМОСФЕРЫ

В нашей стране осуществляется широкая программа диагностики состава атмосферы, одной из частей которой является глобальная система мониторинга, включающая в себя наблюдение за элементами или параметрами окружающей среды по установленной программе с использованием сравнимых методов и приборов.

Один из важнейших этапов реализации программы глобального мониторинга — исследование молекулярных микрокомпонентов стратосферы и мезосферы, таких как озон, углекислый газ, водяной пар, окислы азота, хлорфторметаны, атомарный кислород, метан и др.

Главные особенности метрологического обеспечения аэроаналитических измерений в рамках мониторинга загрязнения атмосферы изложены на стр. 8.

Как отмечалось в работах [1—3], перспективным оптическим методом можно считать метод затненного зондирования, который находит все более широкое применение при изучении атмосфер Земли и других планет. Этот метод дает возможность определять концентрацию и вертикальное распределение ряда оптически активных компонентов верхней атмосферы, имеющих достаточно сильные полосы или линии поглощения в удобных для наблюдения участках спектра. Возможности метода были проиллюстрированы в работе [4] на примере восстановления вертикального профиля атмосферного водяного пара по спектрам поглощения, полученным во время космического полета

пилотируемой орбитальной станции (ПОС) «Салют-4». Эксперименты по затененному зондированию, проведенные с борта «Салют-4» в январе 1975 г. [5], убедительно показали перспективность широкого использования методов затененного зондирования для исследования газовых компонентов стратосферы и мезосферы. Как указывалось в работе [4], подобные исследования должны носить комплексный характер. Для этой цели целесообразно создание оперативной системы слежения за газовым составом земной атмосферы, причем особое внимание необходимо уделить метрологическому обеспечению аэроаналитических измерений. До настоящего времени в работах по затененной методике этот вопрос практически не рассматривался.

Рассмотрим метрологические аспекты мониторинга молекулярных микрокомпонентов атмосферы и метрологические характеристики метода и аппаратуры, реализующих измерения этих микрокомпонентов с помощью орбитальных станций.

Как отмечалось в работах [2, 4], одним из существенных аспектов затененных измерений является формулирование требований к характеристикам измерительной аппаратуры с целью обеспечения возможности решения соответствующей обратной задачи. Этот вопрос достаточно полно отражен в работах, посвященных исследованиям соответствующих затененных методов. Не менее важной является оценка точности соответствующего измерительного комплекса, в значительной степени определяющая возможность использования мониторинга для решения аэроаналитических задач. Однако до настоящего времени ей не уделялось должного внимания.

В частности, аналитическая задача определения содержания молекулярных микрокомпонентов атмосферы затененным методом заключается как в собственно измерениях различных оптических характеристик наблюдаемых спектров поглощения, так и в интерпретации этих характеристик с целью решения соответствующей обратной задачи. Требования к точности решения таких задач и к определяющим ее факторам достаточно подробно изложены в работах [6, 7], и поэтому здесь не рассматриваются. Требования к точности и оценка погрешности собственно измерений соответствующих оптических характеристик в применении к конкретным измерительным системам не рассматривались ранее. Этому вопросу и посвящено настоящее исследование.

Проведем в качестве иллюстрации анализ ошибок затененных измерений содержания паров в атмосфере, проведенных с помощью аппаратуры КСС-2 с борта ПОС «Салют-4» в январе — феврале 1975 г.

Для математической обработки спектров поглощения водяного пара, получаемых с помощью спектрометра, установленного на борту космического корабля, в качестве измеряемой оп-



тической характеристики спектра было предложено [6] выбрать наблюдаемое пропускание  $\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$  в центре информативной спектральной линии  $\nu_0 = 3816,07 \text{ см}^{-1}$

$$\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi}) = \tilde{P}_m(\nu_0, h_m, b_{a,\phi}) + \tilde{\varepsilon}_m(\nu_0) \quad (1)$$

где  $\tilde{\varepsilon}_m(\nu_0)$  — случайная функция, описывающая случайные ошибки метода измерения  $\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$ ;  $P_m \nu_0, h_m, b_{a,\phi}$  — наблюдаемое пропускание, которое было бы зарегистрировано при условии отсутствия случайных ошибок метода измерения  $\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$

Функция  $\tilde{P}_m(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$

описывает преобразование истинного монохроматического спектрального пропускания  $P_m(\nu, h_m)$

спектрометром с аппаратной функцией (а. ф.),  $g(\nu - \nu_0, b_{a,\phi})$  согласно формуле

$$\tilde{P}_m(\nu_0, h_m, b_{a,\phi}) = \int_{\nu_0 - b_{a,\phi}}^{\nu_0 + b_{a,\phi}} P_m(\nu, h_m) g(\nu - \nu_0, b_{a,\phi}) d\nu \quad (2)$$

при этом а. ф. удовлетворяет условию нормировки

$$\int_{\nu_0 - b_{a,\phi}}^{\nu_0 + b_{a,\phi}} g(\nu - \nu_0, b_{a,\phi}) d\nu = 1 \quad (3)$$

Величина  $b_{a,\phi}$ , входящая в формулы (1)–(3), представляет собой полуширину а. ф.  $g(\nu - \nu_0, b_{a,\phi})$

Величина  $h_m$  в формулах (1)–(3) — тангенциальная высота оптической траектории, соответствующая  $m$ -му спектру поглощения  $H_2O$ , из которого определяется значение [6].

$$\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$$

Рассмотрим последовательно случайные ошибки, порождаемые следящей системой спектрометра, осуществляющей наведение его входных щелей на геометрический центр солнечного диска, орбитальным движением космического корабля, шумами приемно-регистрирующего тракта спектрометра и измерением полуширины  $\alpha$  ф. спектрометра.

*Ошибки следящей системы спектрометра.* Отклонение линии визирования от направления на истинный центр Солнца приво-

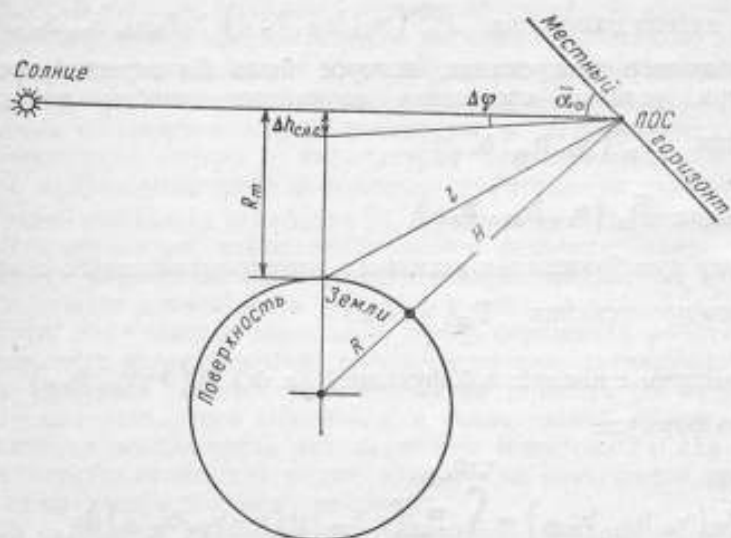


Рис. 1. Геометрия наблюдений с борта ПОС при проведении затменных экспериментов

дит к изменению  $h_m$  (рис. 1). Из геометрии наблюдений, изображенной на рис. 1, следует

$$(\Delta h)_{\text{сл.с}} \approx \Delta\varphi l \quad (4)$$

где  $\Delta\varphi$  — абсолютная погрешность слежения за геометрическим центром солнечного диска, обусловленная собственной следящей системой спектрометра;  $l$  — расстояние между космическим кораблем (КК) и точкой на поверхности Земли, над которой осуществляется высотное зондирование атмосферы;  $(\Delta h)_{\text{сл.с}}$  — абсолютная погрешность определения тангенциальной высоты оптической траектории, обусловленная ошибками слежения.

Для системы КСС-2  $\Delta\varphi = 1'$ . Тогда для орбиты КК с высотой  $H = 300$  км (см. рис. 1) получим

$$(\Delta h)_{\text{сл.с}} \approx 0,4 \text{ км} \quad (5)$$

Орбитальное движение КК\*. Орбитальное движение КК приводит к тому, что тангенциальная высота оптической траектории  $h_m$  изменяется со средней абсолютной скоростью

$$\left| \frac{\partial \bar{h}_m}{\partial t} \right| \quad \text{за время записи } m\text{-го спектра на борту КК.}$$

В моменты заходов и восходов Солнца относительно КК эта скорость для высот Солнца  $\eta_{\odot}$  над плоскостью орбиты, удовлетворяющих условию

$$\eta_{\odot} < \arcsin \frac{R}{R+H} \quad (6)$$

может быть определена по формуле

$$\left| \frac{\partial \bar{h}_m}{\partial t} \right| = \omega \sqrt{2RH} \cos \eta_{\odot} \quad (7)$$

В формулах (6) и (7) введены обозначения:  $R$  — средний радиус Земли;  $H$  — высота орбиты КК в момент измерения;  $\omega$  — угловая скорость КК.

Таким образом, за время  $\Delta t$  изменение тангенциальной высоты

$$\left| \frac{\partial \bar{h}_m}{\partial t} \right|$$

обусловленное орбитальным движением КК, приведет к случайной ошибке в определении  $h_m$ , определяемой формулой

$$(\Delta h_m)_t = \left| \frac{\partial \bar{h}_m}{\partial t} \right| \Delta t = \omega \sqrt{2RH} \cos \eta_{\odot} \Delta t \quad (8)$$

В случае отсутствия временной привязки спектров, регистрируемых на борту КК, величина  $\Delta t$  совпадает со временем записи всего спектра. Однако успешные испытания спектрометра КСС-2 на борту пилотируемой орбитальной станции «Салют-4» в январе 1975 г. [5] показали, что такая привязка может быть осуществлена с высокой степенью точности (расстояние между метками времени на спектрограммах составляло во временном масштабе 0,1 с). Так как для восстановления вертикального профиля  $H_2O$  необходимо было измерить лишь наблюдаемое пропускание

$$\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$$

в центре  $\nu_0$  информативной спектральной линии (расположенном между двумя соседними метками времени), то величина  $\Delta t$  в данном случае оказывалось не большей 0,1 с, а соответ-

\* В написании этого раздела принимал участие научный сотрудник ЛГУ Селяков К. И.

ствующая величина  $(\Delta h_m)t$  — не большей 0,23 км (для орбит с  $H \approx 300$  км, периодом обращения

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 90 \text{ мин и } 0 < \eta_0 < 90^\circ$$

Космический корабль при проведении затменных измерений должен быть ориентирован на Солнце таким образом, чтобы входные щели спектрометра были параллельны местному горизонту. В противном случае, т. е. если щель прибора составляет с горизонтом угол  $\psi$ ,  $m$ -й орбитальный спектр будет относиться не к фиксированной высоте  $h_m$ , а к некоторому интервалу высот

$$[h_m - (\Delta h_m)_\psi, h_m + (\Delta h_m)_\psi]$$

Для орбит с  $H = 300$  км величина  $(\Delta h_m)_\psi$  определяется выражением

$$(\Delta h_m)_\psi = 2,7 \sin \psi, \text{ км} \quad (9)$$

Это накладывает некоторые ограничения на ориентацию КК в моменты затменных измерений. Однако вопрос о требуемой величине  $\psi$  может быть окончательно решен только после оценки всех остальных случайных ошибок измерения  $h_m$ .

В частности, представляет интерес оценка изменения угла  $\psi_\odot$  за счет орбитального движения КК. Она может быть сделана с помощью формулы

$$\left| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right| = \omega \sin \eta_0 \quad (10)$$

Нетрудно видеть, что при  $\eta_\odot = 60^\circ$  имеем  $\left| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right| = 0,05$  град/с ( $T = 90$  мин), т. е. изменением  $\psi$  за время регистрации  $P_m^{obs}(v_0, h_0, b_{z,\psi})$  вполне можно пренебречь.

Покажем теперь, что наибольшая ошибка определения  $h_m$  обусловлена неточным знанием среднего радиуса Земли.

Известны следующие данные об орбите КК:  $\alpha_\psi$  — высота Солнца над местным горизонтом;  $H$  — высота орбиты КК над поверхностью Земли. Тогда, как видно из рис. 1, высоту  $h_m$  можно найти из соотношения

$$\frac{R + h_m}{R + H} = \cos \bar{\alpha}_0 \quad (11)$$

и так как погрешность определения  $R$  порядка 10 км, а для малых высот Солнца над горизонтом (затменные измерения проводятся на восходе и заходе Солнца)  $\cos \bar{\alpha}_0 \approx 1$ , то ошибка в определении  $h_m$  может достигать 1 км.

Таким образом, суммарная случайная ошибка определения  $h_m$ , обусловленная погрешностью слежения за геометрическим центром солнечного диска, орбитальным движением КК и неточностью определения среднего радиуса Земли, может быть описана выражением

$$\Delta h_m = (\Delta h_m)_{\text{сдс}} + (\Delta h_m)_t + (\Delta h_m)_R \quad (12)$$

и не превосходит 2 км.

Теперь можно установить допустимую величину угла  $\varphi$  между плоскостью входных щелей спектрометра и местным горизонтом, исходя из условия

$$(\Delta h_m)_\varphi \leq 0,2 \text{ км} \quad (13)$$

Подставляя (9) в (13), получим

$$\varphi \leq \arcsin \frac{0,2}{2,7} \approx 4 \quad (14)$$

т.е. вполне реальное условие для ориентации входных щелей спектрометра в плоскости местного горизонта.

Для восстановления вертикального профиля  $\text{H}_2\text{O}$  необходимо полученное значение  $\Delta h_m$  сопоставить с высотным разрешением  $dh$  орбитальных измерений (под  $dh$  понимается изменение тангенциальной высоты оптической траектории за время, прошедшее между регистрациями наблюдаемых спектральных пропусков в центре информативной линии в двух следующих друг за другом спектрограммах), вытекающим из анализа информативной обеспеченности затменного метода.

Исходя из оценок, полученных в [6], величина  $dh$  не должна быть меньше 4 км на высотах 30–42 км и меньше 8 км на высотах 42–58 км. На высотах же, больших 58 км, значение  $dh$  может быть вообще взято очень грубо (более 10 км), так как на высотах 58–100 км атмосферные спектры поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , записанные с полушириной аппаратной функции  $b_{\text{а.ф}} = 1 \text{ см}^{-1}$  и точностью  $\Delta A = 1\%$ , должны содержать, согласно оценкам [6], очень мало информации о влажности.

Следовательно, оценка суммарной погрешности  $\Delta h_m$  не противоречит данным о высотном разрешении затменного метода, полученным на основании информационного анализа. Указанные оценки  $\Delta h_m$  проведены в предположении достаточно быстрой регистрации спектров  $\bar{P}_m^{\text{обс}}(\nu, h_m, b_{\text{а.ф}})$

на борту КК (не менее одного спектра в секунду), так как только при такой скорости записи может быть реализовано требуемое высотное разрешение затменного метода. Это следует

из оценок времени проведения затмленного эксперимента, в течение которого осуществляется зондирование атмосферы на высотах 30—70 км. Время проведения затмленного эксперимента составляет от 17 до 35 с, поэтому реализация высотного разрешения  $dh \leq 2$  км приводит к необходимости регистрации спектров  $\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$ .

со скоростью не менее одного спектра в минуту.

*Собственные шумы приемно-регистрирующей системы спектрометра.* Поскольку динамический диапазон приемно-регистрирующего тракта (ПРТ) аппаратуры КСС-2 не менее 50 дБ, то

$$20 \lg \frac{U_{max}}{U_{шум}} = 50 \quad (15)$$

где  $U_{max}$  — максимальное напряжение сигнала;  $U_{шум}$  — напряжение внутренних шумов. Так как напряжение сигнала пропорционально измеряемому пропусканию, а максимальное пропускание равно единице, то

$$20 \lg \frac{1}{\Delta P_m} = 50 \quad (16)$$

или  $\Delta \tilde{P}_m = 0,3\%$ .

Таким образом, в качестве абсолютной погрешности измерения спектрального пропускания  $\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$

обусловленной собственными шумами ПРТ ( $\Delta \tilde{P}_m$ ), может быть взято значение 0,003.

*Ошибки измерения полуширины аппаратной функции спектрометра.* В ИК-канале системы КСС-2 реализовано спектральное разрешение  $\delta\lambda = 12\text{Å} \pm 2\text{Å}$

Контур аппаратной функции — треугольник. Погрешность измерения полуширины аппаратной функции ( $b_{a,\phi} = 0,8 \text{ см}^{-1}$ ) составляет 15%. Представляло интерес оценить, ошибки в определении  $\tilde{P}_m^{obs}(\nu, h_m, b_{a,\phi})$

С этой целью было осуществлено вычисление  $\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$  для двух крайних значений полуширины а. ф. ( $b_{a,\phi} = 0,8$  и  $1 \text{ см}^{-1}$ ).

Вычисления проводились для следующих вертикальных распределений удельной концентрации (отношения смеси)  $H_2O$ :

профиль I — постоянное отношение смеси водяного пара ( $q_{H_2O}$ ), равное  $1,3 \cdot 10^{-6}$  г/г на высотах 30—100 км;

профиль II — распределение, полученное в результате усреднения измеренных различными методами вертикальных распределений влажности, приведенных в [8] (см. табл. 1);

Таблица 1

$h_{j_1}$ , км	$h_{j_2}$ , км	$q_{H_2O}$ , г/г
30	34	$4,00 \cdot 10^{-7}$
34	38	$1,10 \cdot 10^{-6}$
38	42	$2,80 \cdot 10^{-7}$
42	50	$4,80 \cdot 10^{-6}$
50	62	$1,45 \cdot 10^{-5}$
62	100	$5,00 \cdot 10^{-6}$

профиль III —  $q_{H_2O}(h) = 2,5 \cdot 10^{-6}$  г/г на высотах 30—100 км;  
 профиль IV —  $q_{H_2O}(h) = 7,0 \cdot 10^{-6}$  г/г на высотах 30—100 км.  
 На рис. 2 приведены кривые, построенные по формуле

$$\tilde{P}_m(\nu_0, h_m, b_{a,\phi}) = \tilde{P}_m(h_m) \Big|_{b_{a,\phi}} = 0,8; 1 \text{ см}^{-1} \quad (17)$$

для четырех указанных профилей  $H_2O$ , по которым определялось влияние погрешности измерения  $b_{a,\phi}$  на значения

$$\tilde{P}_m(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$$

С помощью этих кривых были получены значения абсолютных погрешностей  $[\Delta \tilde{P}_m(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})]_{a,\phi}$

для различных  $h_m$  и для каждого профиля (табл. 2).

После того, как были определены соответствующие погрешности  $\Delta h_m$ ,  $(\Delta \tilde{P}_m)_{a,\phi}$  и  $\Delta \tilde{P}_m$ ,

необходимо было исследовать их влияние на точность восстановления вертикальных распределений  $H_2O$  в стратосфере и

мезосфере. Для этого необходимо было сначала оценить, к каким погрешностям  $(\Delta \tilde{P}_m)_{h_m}$  определения  $\tilde{P}_m(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$  приведет ошибка  $\Delta h_m$  в определении тангенциальной высоты оптической траектории, соответствующей  $m$ -му спектру поглощения  $H_2O$ . Эти оценки выполнялись по формуле

$$(\Delta \tilde{P}_m)_{h_m} = \left| \frac{\partial \tilde{P}_m(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})}{\partial h_m} \right| \Delta h_m \quad (18)$$

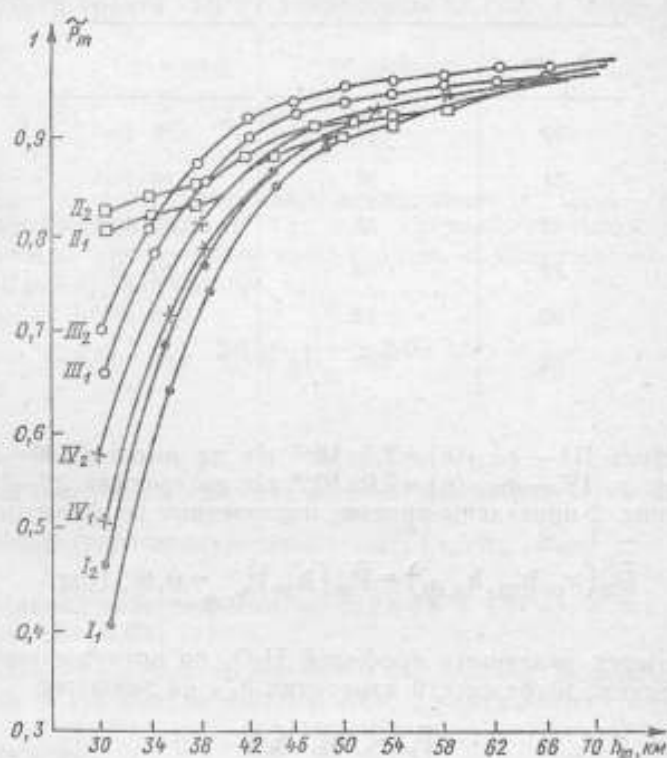


Рис. 2. Зависимость пропускания от высоты. Римской цифрой обозначен номер профиля для  $b_{a,\phi}$  равном: 1 — 0,8 см<sup>-1</sup>; 2 — 1 см<sup>-1</sup>

Ошибки восстановления вертикальных профилей  $H_2O$ , обусловленные случайными ошибками затменного метода.

Для определения указанных ошибок были выполнены восстановления рассмотренных четырех профилей  $Q_{H_2O}(h)$



для найденных погрешностей  $(\Delta\tilde{P}_m)_{h_m}$ ,  $(\Delta\tilde{P}_m)_{a,\phi}$  и  $(\Delta\tilde{P}_m)_m$ .  
 Учет этих погрешностей осуществлялся следующим образом.  
 Все случайные ошибки измерения спектрального пропускания

$$P_m(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$$

были объединены в суммарную ошибку  $\Delta\tilde{P}_z(h_m)$   
 (табл. 2). Как видно из табл. 2, наибольший вклад в суммарную  
 ошибку  $\Delta\tilde{P}_z(h_m)$  дают погрешности  $(\Delta\tilde{P}_m)_{h_m}$  и  $(\Delta\tilde{P}_m)_{a,\phi}$

Значение же ошибок  $(\Delta\tilde{P}_z)_m$  оказываются незначительными по сравнению с указанными погрешностями.

Таблица 2

$h_m, \text{км}$	$(\Delta\tilde{P}_m)_{h_m}$	$(\Delta\tilde{P}_m)_{a,\phi}$	$(\Delta\tilde{P}_m)_m$	$\Delta\tilde{P}_z(h_m)$
1	2	3	4	5

Для профиля 1

30	0,10	0,08	0,003	0,18
34	0,07	0,06	0,003	0,13
38	0,05	0,04	0,003	0,09
42	0,03	0,02	0,003	0,05
46	0,01	0,02	0,003	0,03
50	0,01	0,01	0,003	0,02
54	0,005	0,01	0,003	0,02
58	0,005	0,007	0,003	0,02
62	0,005	0,006	0,003	0,01
66	0,005	0,005	0,003	0,01
70	0,005	0,004	0,003	0,01

1	2	3	4	5
<b>Для профиля II</b>				
30	0,01	0,025	0,003	0,04
34	0,01	0,025	0,003	0,04
38	0,015	0,020	0,003	0,04
42	0,015	0,015	0,003	0,03
46	0,010	0,010	0,003	0,02
50	0,010	0,010	0,003	0,02
54	0,010	0,008	0,003	0,02
58	0,010	0,006	0,003	0,02
62	0,005	0,005	0,003	0,01
66	0,005	0,004	0,003	0,1
70	0,005	0,004	0,003	0,1
<b>Для профиля III</b>				
30	0,035	0,05	0,003	0,09
34	0,040	0,03	0,003	0,07
38	0,025	0,02	0,003	0,05
42	0,015	0,01	0,003	0,03
46	0,01	0,008	0,003	0,02
50	0,005	0,006	0,003	0,01
54	0,005	0,005	0,003	0,01
58	0,005	0,005	0,003	0,01
62	0,005	0,004	0,003	0,01
66	0,005	0,004	0,003	0,01
70	0,005	0,003	0,003	0,01
<b>Для профиля IV</b>				
30	0,085	0,065	0,003	0,15
34	0,055	0,045	0,003	0,10
38	0,035	0,030	0,003	0,07
42	0,02	0,018	0,003	0,04
46	0,01	0,012	0,003	0,03
50	0,01	0,01	0,003	0,02
54	0,005	0,007	0,003	0,02
58	0,005	0,006	0,003	0,01
62	0,005	0,005	0,003	0,01
66	0,005	0,004	0,003	0,01
70	0,005	0,004	0,003	0,01

Найденные значения  $\tilde{\Delta P}_z(h_m)$

были введены в расчеты согласно формуле

$$\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi}) = \tilde{P}_m(\nu_0, h_m, b_{a,\phi}) + \sigma_z(h_m)N(0,1) \quad (19)$$

где  $\sigma_z = \frac{\Delta P_z}{3}$  — средняя квадратическая ошибка измерения

$$\tilde{P}_m^{obs}(\nu_0, h_m, b_{a,\phi})$$

$N(0,1)$  — нормальное распределение случайной величины с математическим ожиданием, равным нулю, и с дисперсией, равной единице. Затем были проведены восстановления для четырех указанных профилей  $H_2O$  при найденных значениях  $\tilde{\Delta P}_z(h_m)$ . Результаты восстановления приведены в табл. 3.

Таблица 3

$h_{j_i}$ км	$h_{j_{i+1}}$ км	Профиль I, г/г		Профиль II, г/г		Профиль III, г/г		Профиль IV, г/г	
		Ис- тин- ный	Восста- новлен- ный	Ис- тин- ный	Восста- новлен- ный	Ис- тин- ный	Восста- новлен- ный	Ис- тин- ный	Восста- новлен- ный
30	34	1,3-5*	7,4-6	4,0-7	3,5-7	2,5-6	1,8-6	7,0-6	4,2-6
34	38	1,3-5	6,0-6	1,1-6	6,1-7	2,5-6	1,3-6	7,0-6	3,6-6
38	42	1,3-5	1,2-5	2,8-6	2,5-6	2,5-6	2,1-6	7,0-6	6,0-6
42	50	1,3-5	1,3-5	4,8-6	4,4-6	2,5-6	2,5-6	7,0-6	7,3-6
50	62	1,3-5	1,0-5	1,5-5	1,3-5	2,5-6	1,6-6	7,0-6	5,0-6
62	100	1,3-5	1,5-5	5,0-6	3,2-6	2,5-6	3,6-6	7,0-6	8,4-6

\* В табл. 3—6 опущены основания степени в значениях отношений сме-  
си, запись 1,3—5 следует понимать как  $1,3 \cdot 10^{-5}$ .

Анализ полученных результатов показывает, что максимальные ошибки восстановления приходятся на самые нижние (30—38 км) и самые верхние (50—100 км) слои атмосферы. Большие значения ошибок в нижних слоях обусловлены тем, что для них оказываются наибольшими погрешности  $\tilde{\Delta P}_z(h_m)$ , в случае же верхних слоев атмосферы сказывается малая информационная обеспеченность измерений [6]. Для того, чтобы оценить по-

грешности восстановления профилей  $H_2O$  при условии достаточно точного измерения полуширины аппаратной функции, были проведены аналогичные численные эксперименты для  $(\Delta\tilde{P}_m)_{a,\phi} = 0$ . Как показали результаты экспериментов (табл. 4), точность восстановления в нижних слоях атмосферы в этом случае увеличивается на 10—15%. Точность восстановления в верхних слоях атмосферы не изменяется, поскольку для них она определяется главным образом информационной обеспеченностью измерений.

Таблица 4

$h_j$ , км	$h_{j\Delta t}$ , км	Профиль I		Профиль II		Профиль III		Профиль IV	
		Ис- тин- ный	Восста- новлен- ный	Ис- тин- ный	Восста- новлен- ный	Ис- тин- ный	Восста- новлен- ный	Ис- тин- ный	Восста- новлен- ный
30	34	1,3-5	7,7-6	4,0-7	4,1-7	2,5-6	2,1-6	7,0-6	5,1-6
34	38	1,3-5	1,8-5	1,1-6	8,0-7	2,5-6	1,5-6	7,0-6	4,5-6
38	42	1,3-5	1,2-5	2,8-6	2,5-6	2,5-6	2,1-6	7,0-6	6,0-6
42	50	1,3-5	1,3-5	4,8-6	4,2-6	2,5-6	2,4-6	7,0-6	7,1-6
50	62	1,3-5	1,0-5	1,5-5	1,4-5	2,5-6	2,4-6	7,0-6	6,6-6
62	100	1,3-5	1,5-5	5,0-6	7,9-6	2,5-6	3,2-6	7,0-6	7,8-6

С целью исследования возможностей определения вертикальных профилей  $H_2O$  при большей точности измерений были проведены восстановления для четырех указанных распределений  $H_2O$  при постоянных погрешностях  $\Delta\tilde{P}_z$ , равных 0,02 и 0,05. Результаты этих восстановлений приведены в табл. 5 и 6.

Анализ табл. 5 и 6 показывает, что при  $\Delta\tilde{P}_z$ , равной 0,02 и 0,05, погрешность восстановления вертикальных профилей  $H_2O$  существенно снижается: в среднем до 10% при  $\Delta\tilde{P}_z = 0,02$  и до 20% — при  $\Delta\tilde{P}_z = 0,05$  (см. табл. 7)

На основании проведенного метрологического анализа может быть сделан вывод о том, что основными источниками погрешности восстановления вертикальных профилей  $H_2O$  в стратосфере и мезосфере с борта ПОС являются ошибки в определении тангенциальной высоты оптической траектории  $h_m$  и полуширины аппаратной функции  $b_{a,\phi}$ . Важно подчеркнуть, что этот вывод не мог быть получен без соответствующего метрологи-

ческого исследования, применительно к конкретной измерительной системе.

Таблица 5

$h_j$ , км	$h_{j+1}$ , км	Профиль I		Профиль II		Профиль III		Профиль IV	
		Ис-тин-ный	Восста-новлен-ный	Ис-тин-ный	Восста-новлен-ный	Ис-тин-ный	Восста-новлен-ный	Ис-тин-ный	Восста-новлен-ный
30	34	1,3-5	1,3-5	4,0-7	4,4-7	2,5-6	2,6-6	7,0-6	7,4-6
34	38	1,3-5	1,4-5	1,1-6	1,3-6	2,5-6	2,7-6	7,0-6	7,4-6
38	42	1,3-5	1,2-5	2,8-6	2,5-6	2,5-6	2,1-6	7,0-6	6,9-6
42	50	1,3-5	1,3-5	4,8-6	5,0-6	2,5-6	2,8-6	7,0-6	7,9-6
50	62	1,3-5	1,1-5	1,5-5	1,2-5	2,5-6	2,2-6	7,0-6	4,9-6
62	100	1,3-5	—	5,0-6	—	2,5-6	—	7,0-6	—

Таблица 6

$h_j$ , км	$h_{j+1}$ , км	Профиль I		Профиль II		Профиль III		Профиль IV	
		Ис-тин-ный	Восста-новлен-ный	Ис-тин-ный	Восста-новлен-ный	Ис-тин-ный	Восста-новлен-ный	Ис-тин-ный	Восста-новлен-ный
30	34	1,3-5	1,4-6	4,0-7	5,1-7	2,5-6	2,8-6	7,0-6	7,3-6
34	38	1,3-5	1,5-5	1,1-6	1,1-6	2,5-6	3,0-7	7,0-6	8,2-6
38	42	1,3-5	1,1-5	2,8-6	1,8-6	2,5-6	2,1-6	7,0-6	6,0-6
42	50	1,3-5	1,5-5	4,8-6	5,7-6	2,5-6	2,8-6	7,0-6	7,5-6
50	62	1,3-5	8,6-6	1,5-5	1,1-5	2,5-6	9,9-7	7,0-6	5,2-6
62	100	1,3-5	—	5,0-6	—	2,5-6	—	7,0-6	—

Таблица 7

$h_j$ , км	$h_{j+1}$ , км	Профиль I		Профиль II		Профиль III		Профиль IV	
		0,02	0,05	0,02	0,05	0,02	0,05	0,02	0,05
30	34	0	5	11	28	3	10	6	5
34	38	4	13	15	44	6	21	6	18
38	42	5	19	12	35	18	16	9	14
42	50	2	15	4	18	12	10	13	7
50	62	16	34	16	24	10	60	30	25

Поэтому указанный подход к аэроаналитическим задачам является перспективным и может быть рекомендован для метеорологического анализа различных измерительных комплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Космическая дистанционная индикация малых газовых и аэрозольных компонент в атмосфере. Под ред. Кондратьева К. Я., Тимофеева Ю. Н. Изд-во ЛГУ, 1974.
2. Кауфман Ю. Г., Лебединец В. П., Пророк В. П. О возможности исследования состава атмосферы методом касательного оптического зондирования. — Труды ИЭМ, вып. 7 (75), 1977.
3. Tallamraju R. Inference of Stratospheric Minor Constituents from Satellite Limb Radiant Intensity Measurements. — Univ. of Michigan, Tech. rep. 01 1023-3-T UAEL, 1975.
4. Кондратьев К. Я., Бузников А. А., Покровский А. Г. Определение малых газовых компонентов стратосферы методом затменного зондирования. — Изв. АН СССР. ФАО, 1978, т. 14, № 12.
5. Кондратьев К. Я., Бузников А. А., Гречко Г. М. и др. Измерения отношения смеси атмосферного водяного пара в стратосфере и мезосфере с помощью спектральной аппаратуры, установленной на орбитальной станции «Салют-4». ДАН СССР, 1976, № 3.
6. Об информационной обеспеченности спектральных измерений влажности в стратосфере и мезосфере. Кондратьев К. Я., Бузников А. А., Козлов В. П., Покровский А. Г. Изв. АН СССР. ФАО, 1974, т. 10, № 10.
7. Кондратьев К. Я., Тимофеев Ю. М. Метеорологическое зондирование атмосферы из космоса. Л., Гидрометеониздат, 1978.
8. Мартынкевич Г. М. Водяной пар в стратосфере, мезосфере и термосфере. — Метеорология и гидрология, 1969, № 12.

Поступила в редакцию 18.07.1979 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Горелик Д. О.</i> Аэроаналитические измерения: метрологические аспекты и перспективы . . . . .	3
<i>Горина М. Ю., Пискунова Л. П., Шор Н. Б.</i> Установка высшей точности типа ГУВТ-1 для воспроизведения единицы концентрации двуокиси серы и сероводорода в воздухе . . . . .	15
<i>Горина М. Ю., Баранова Н. П.</i> Установка высшей точности типа ГУВТ-2 для воспроизведения единицы концентрации хлора и озона в воздухе . . . . .	24
<i>Горина М. Ю., Михаль Н. О.</i> Установка высшей точности типа ГУВТ-3 для воспроизведения единицы концентрации двуокиси азота в воздухе . . . . .	34
<i>Горелик Д. О., Гельфонд Ю. В., Конопелько Л. А.</i> Разработка комплекса ГУВТ для метрологического обеспечения газоаналитических приборов контроля окиси углерода и суммы углеводородов в атмосфере . . . . .	52
<i>Конопелько Л. А.</i> Перспективные методы метрологического обеспечения приборов контроля загрязнения атмосферы в условиях эксплуатации . . . . .	67
<i>Конопелько Л. А.</i> Разработка эквивалентно-элементных методов метрологического обеспечения фотоколориметрических газоанализаторов . . . . .	78
<i>Глушцов В. И., Морозова М. М.</i> Оптико-акустический метод измерения концентрации газов в микроволновой области спектра . . . . .	85
<i>Морозова М. М., Поберовский А. В.</i> Спектральный комплекс для исследования молекулярных микрокомпонентов атмосферы в инфракрасной области спектра . . . . .	85
<i>Горелик Д. О., Бурков В. П., Покровский А. Г., Тененбаум Б. Г.</i> Об использовании спутниковых измерений для определения вертикальных профилей молекулярных микрокомпонентов атмосферы . . . . .	93
Рефераты публикуемых статей . . . . .	111

REVIEWS

The first of these is the book by Dr. J. H. ...  
The second is the book by Dr. J. H. ...  
The third is the book by Dr. J. H. ...  
The fourth is the book by Dr. J. H. ...  
The fifth is the book by Dr. J. H. ...  
The sixth is the book by Dr. J. H. ...  
The seventh is the book by Dr. J. H. ...  
The eighth is the book by Dr. J. H. ...  
The ninth is the book by Dr. J. H. ...  
The tenth is the book by Dr. J. H. ...



## РЕФЕРАТЫ ПУБЛИКУЕМЫХ СТАТЕЙ

УДК 543.27.089.68

**Аэроаналитические измерения: метрологические аспекты и перспективы.** Гореллик Д. О. — «Исследования в области аэроаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 241(301), 1979, с. 3—14.

Рассматриваются метрологические аспекты новой области аэроаналитических измерений, обеспечивающей решение сложных проблем диагностики состава атмосферы.

Анализируются задачи и особенности измерений, структура аналитических комплексов применительно к контролю приоритетных молекулярных микрокомпонентов, а также основные направления работ, предусматривающих создание системы обеспечения единства аэроаналитических измерений в СССР. Ил. 1. Табл. 1. Библ. 17.

УДК 543.272.51/55.089.68—187.4

**Установка высшей точности типа ГУВТ-1 для воспроизведения единицы концентрации двуокиси серы и сероводорода в воздухе.** Горина М. Ю., Пискунова Л. П., Шор Н. Б. — «Исследования в области аэроаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 241(301), 1979, с. 15—23.

Приведено описание нового ионометрического метода определения сероводорода и двуокиси серы и разработанной на его основе установки высшей точности для получения и измерения микроконцентраций этих газов в воздухе. Проведено сравнение полученных результатов с результатами фотометрического и весового методов. Табл. 4. Ил. 3. Библ. 8.

УДК 543.272.4.089.68—187.4

**Установка высшей точности типа ГУВТ-2 для воспроизведения единицы концентрации хлора и озона в воздухе.** Горина М. Ю., Барабанова Н. П. — «Исследования в области аэроаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 241(301), с. 24—33.

Разработан метод и газоаналитическая установка высшей точности типа ГУВТ-2 для получения и измерения микроконцентраций хлора и озона в воздухе с целью метрологического обеспечения приборов контроля загрязнения атмосферы. Проведено сравнение с другим методом измерений. Дана оценка погрешности. Табл. 3. Ил. 1. Библ. 6.

УДК 543.272.32.089.68—187.4

**Установка высшей точности типа ГУВТ-3 для воспроизведения единицы концентрации двуокси азота в воздухе.** Горина М. Ю., Михаль Н. О. — «Исследования в области аэроаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 241(301), 1979, с. 34—41.

Приводится описание установки высшей точности для получения и измерения микроконцентраций двуокси азота в воздухе, излагается метод измерений и способ получения газо-воздушных смесей. Установка предназначена для аттестации образцовых средств измерений, применяемых с целью проверки приборов наблюдения и контроля загрязнений атмосферы оксидами азота. Проведено сравнение с абсолютным методом. Табл. 2. Ил. 1. Библ. 6.

УДК 543.272.61.089.68—187.4

**Разработка комплекса ГУВТ для метрологического обеспечения газоаналитических приборов контроля окиси углерода и суммы углеводородов в атмосфере.** Горелик Д. О., Гельфонд Ю. В., Конопелько Л. А. — «Исследования в области аэроаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 241(301), 1979, с. 42—51.

Рассматриваются принципы создания аппаратуры высшей точности для метрологического обеспечения приборов контроля окиси углерода и суммы углеводородов в атмосфере. Показано, что наибольшей эффективностью будет обладать комплекс, состоящий из аппаратуры, предназначенной для аттестации чистоты исходного газа, газа-разбавителя по встречной примеси и газосмесительной установки. Показана перспективность спектрального абсорбционного метода анализа микрокомпонентов атмосферы, как абсолютного, с применением лазерной техники. Ил. 1. Библ. 3.

УДК 543.27.089.68

**Перспективные методы метрологического обеспечения приборов контроля загрязнения атмосферы в условиях эксплуатации.** Конопелько Л. А. — «Исследования в области аэроаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 241(301), 1979, с. 52—66.

Рассмотрены особенности метрологического обеспечения приборов контроля загрязнения атмосферы. Приведены результаты исследования перспективных методов метрологического обеспечения на основе применения элементарно-эквивалентных методов и средств. Табл. 1. Ил. 3. Библ. 4.

УДК 543.271.082.63.089.68

**Разработка эквивалентно-элементарных методов метрологического обеспечения фотоколориметрических газоанализаторов.** Конопелько Л. А. — «Исследования в области аэроаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 241(301), 1979, с. 67—77.

Проанализированы метрологические характеристики существующих фотоколориметрических газоанализаторов, а также методов и средств их проверки.

Рассмотрены перспективные методы и средства метрологического обеспечения фотоколориметрических газоанализаторов на основе применения элементарно-эквивалентных методов. Ил. 4. Библ. 2.

УДК 543.27.062 : 543.42

Опико-акустический метод измерения концентрации газов в микроволновой области спектра. Глушенко В. И., Морозова М. М. — «Исследования в области аэроаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 241(301), 1979, с. 78—84.

Рассматривается спектральный метод количественного анализа газовых смесей, основанный на использовании вращательных спектров поглощения в микроволновой области электромагнитного спектра и отличающийся высокой селективностью.

Приведены экспериментальные данные анализа газов в газовых смесях. Ил. 3. Библ. 7.

УДК 543.422.08 : 543.27.064

Спектральный комплекс для исследования молекулярных микрокомпонентов атмосферы в инфракрасной области спектра. Морозова М. М., Поборовский А. В. — «Исследования в области аэроаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 241(301), 1979, с. 85—92.

Обсуждается возможность использования спектральных абсорбционных методов для анализа микропримесей в газовых смесях. Приводится описание комплекса аппаратуры для спектрального анализа и его основные характеристики. Ил. 4. Библ. 4.

УДК 543.27.064.08

Об использовании спутниковых измерений для определения вертикальных профилей молекулярных микрокомпонентов атмосферы. Горелик Д. О., Бурков В. П., Покровский А. Г., Тененбаум Б. Г. — «Исследования в области аэроаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 241(301), 1979, с. 93—108.

Рассмотрены метрологические аспекты мониторинга молекулярных микрокомпонентов атмосферы и приведены метрологические характеристики метода и аппаратуры, реализующих измерения этих микрокомпонентов с помощью орбитальных станций.

В качестве примера приведен анализ ошибок измерения содержания паров воды в атмосфере, осуществленных с помощью аппаратуры КСС-2 с борта ПОС «Салют»-4 в январе — феврале 1975 г. Табл. 7. Ил. 2. Библ. 8.

**ИССЛЕДОВАНИЯ  
В ОБЛАСТИ АЭРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

**Труды**

**Выпуск 241(301)**

Редактор *Л. Ф. Садовская*

Технический редактор *З. Г. Маморова*

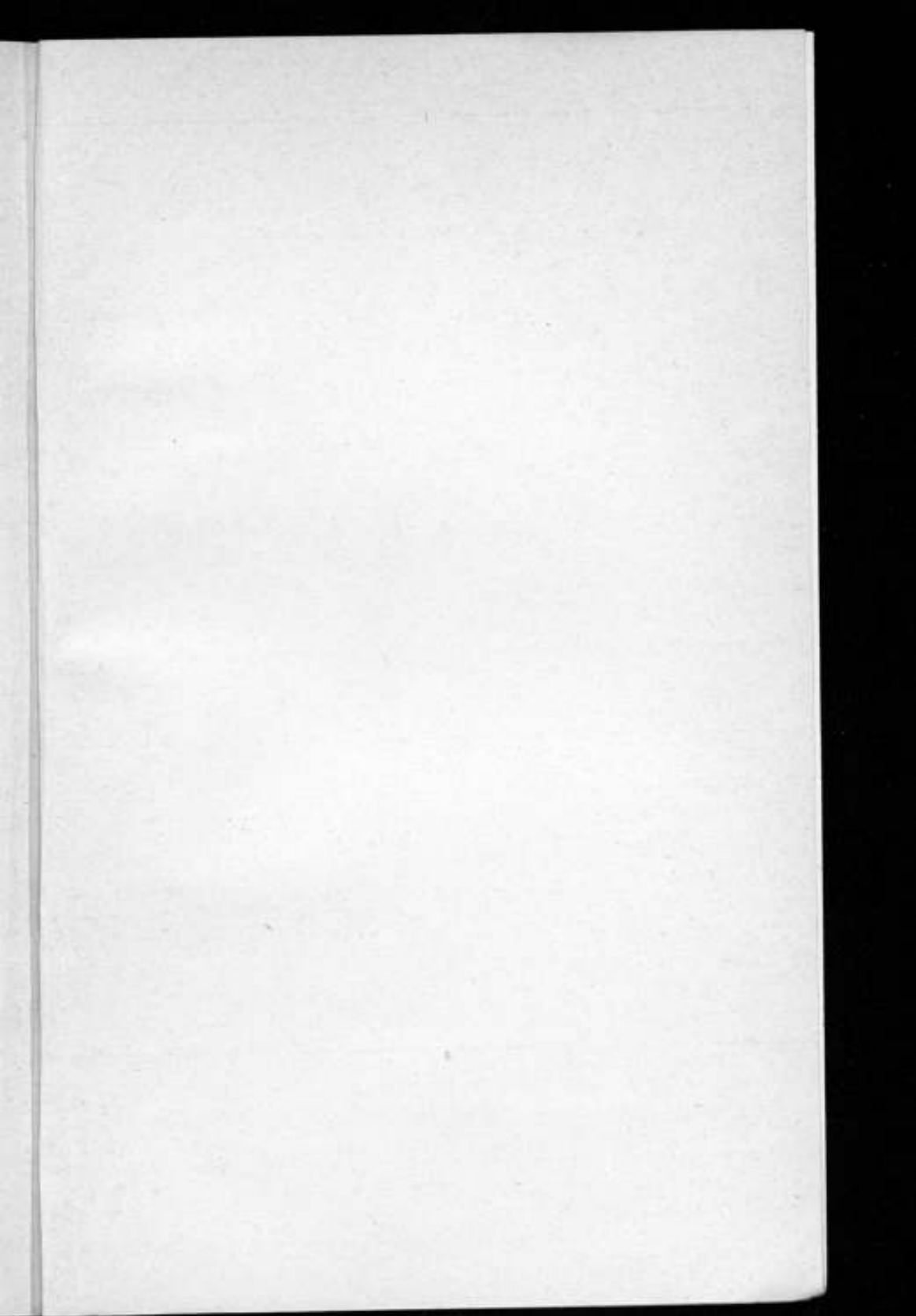
Корректор *И. Л. Перескокова*

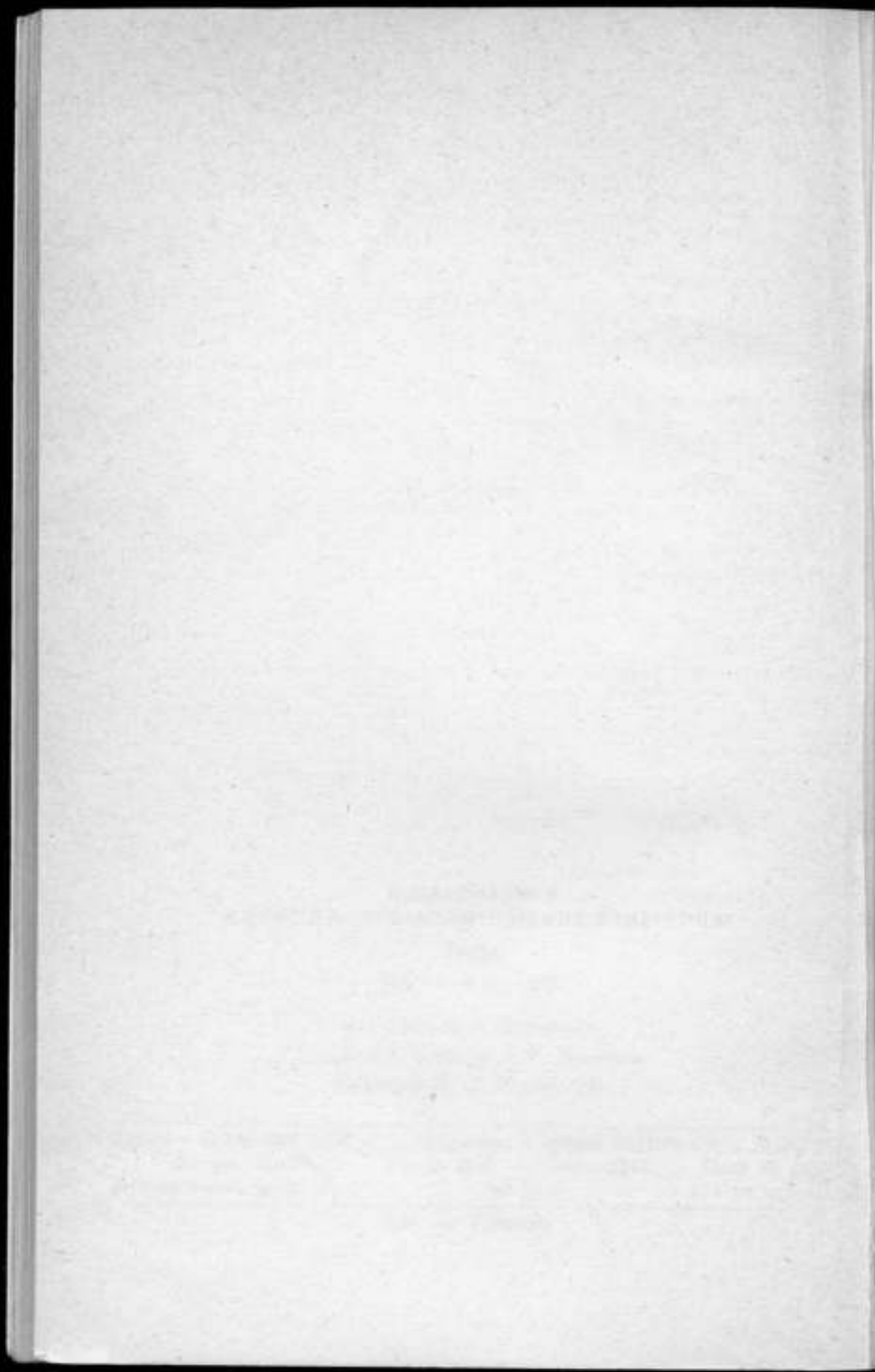
---

Сдано в набор 10/X 1979 г.      Подписано к печати 22.II.79 г.      М 28294  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>      Тираж 1000.      Заказ 1212.      Цена 55 коп.  
Бумага типографская № 3.      6,3 п. л.      4,75 уч.-изд. л.

---

Тип. им. Урицкого







Цена 55 коп.