



Исследование оптико-абсорбционного газоанализатора контроля концентрации фреонов в воздухе помещений промышленных объектов

Ю. Н. Снытко
СПО «Аналитприбор», г. Смоленск

Представлен сравнительный анализ газоанализаторов, реализующих разные физические методы контроля содержания фреонов в воздушной среде. Предложена функциональная схема оптико-абсорбционного газоанализатора. Разработан и исследован метод модуляции давления анализируемой газовой среды в рабочей камере. Исследован излучатель, имеющий максимум плотности энергетической светимости в диапазоне длин волн от 8 до 10 мкм. Разработана конструкция системы интерференционных фильтров. Приведены результаты испытаний.

Ключевые слова: газоанализатор, фреон, модуляция давления, побудитель расхода, длина волны, интерференционный фильтр

Статья получена: 11.01.2021
Принята к публикации: 16.03.2021

В промышленных системах холодильного оборудования и кондиционирования в качестве хладагента или в системах пожаротушения в качестве огнегасителя применяются фреоны. Наиболее ответственными объектами, на которых

Study of Optical Absorption Gas Analyser for Controlling the Concentration of Freons in the Air of Industrial Facilities

Yu. N. Snytko
SPA "Analitpribor", Smolensk

A comparative analysis of gas analysers that implement different physical methods for controlling the content of freons in the air is presented. A functional diagram of an optical absorption gas analyser is proposed. A method for modulating the pressure of the analysed gaseous medium in the working chamber has been developed and investigated. An emitter with a maximum luminosity density in the wavelength range from 8 to 10 μm is investigated. The design of the system of interference filters has been developed. The test results are presented.

Key words: gas analyser, freon, pressure modulation, flow booster, wave length, interference filter

Received: 11.01.2021
Accepted: 16.03.2021

In industrial refrigeration and air conditioning systems, freons are used as a refrigerant or in fire extinguishing systems. The most critical facilities that require continuous monitoring of the concentration of freons in sealed rooms are sea vessels (including icebreakers) and nuclear power plants.

Freons are air-substituting gases, therefore, accumulating in sealed rooms, they pose a high danger to the personnel working there [1]. It is clear that the control of the content of freons in such premises is of great importance [2, 3].

Industrial freons, their physical characteristics, as well as the values of maximum permissible con-

требуется непрерывный контроль концентрации фреонов в герметичных помещениях, являются морские суда (в том числе ледоколы) и атомные станции.

Фреоны являются воздухозамещающими газами, поэтому, накапливаясь в герметичных помещениях, они представляют высокую опасность для работающего там персонала [1]. Ясно, что контроль содержания фреонов в таких помещениях имеет важное значение [2, 3].

Промышленно применяемые фреоны, их физические характеристики, а также значения предельно допустимых концентраций (ПДК) для рабочих и жилых зон представлены в табл. 1. (по материалам [4-7]). Анализ уровней ПДК позволяет сформулировать исходные требования к диапазону и погрешности измерений газоанализатора фреонов:

- диапазон измерений (не менее) – от 0 до 4000 мг/м³;
- погрешность измерения (не более) – 25% в точках 100 и 3000 мг/м³.

Вследствие необходимости непрерывного ведения контроля газоанализаторы должны быть стационарными. Быстродействие должно быть не более 5 минут для обеспечения персоналу возможности покинуть загазованное помещение без вреда для здоровья. Для применения в герметичных помещениях на морских судах газоанализатор должен обладать устойчивостью результатов измерений к вибрации, качке, наклонам и иметь ресурс эксплуатации без сервисного и ремонтного обслуживания не менее 1 года.

Для измерения концентрации фреона в воздухе применяются оптико-абсорбционные, электрохимические и полупроводниковые газоанализаторы. Из работ [8, 9] можно сделать вывод, что требуемые метрологические характеристики может обеспечить только оптико-абсорбционный (исследуемый) газоанализатор [10, 11].

Принцип работы оптико-абсорбционного газоанализатора основан на поглощении ИК-излучения (2-20 мкм) молекулами измеряемого вещества на характеристической длине волны. Такие длины волн появляются в спектре при наличии в соединении определенных химических групп и называются характеристическими [12]. К ним относятся, например,

concentrations (MPC) for working and residential areas are presented in table. 1. (based on materials [4-7]). The analysis of the MPC levels makes it possible to formulate the initial requirements for the range and measurement error of the freon gas analyser:

- measurement range (NLT): from 0 to 4000 mg/m³;
- measurement error (NMT): 25% at points of 100 and 3000 mg/m³.

Due to the need for continuous monitoring, gas analysers must be stationary. The response speed should be no more than 5 minutes to ensure that the personnel can leave the gas-polluted room without harm to health. To be used in sealed rooms on sea vessels, the gas analyser must be resistant to vibration, rolling, tilt and have a service life without service and maintenance for at least 1 year.

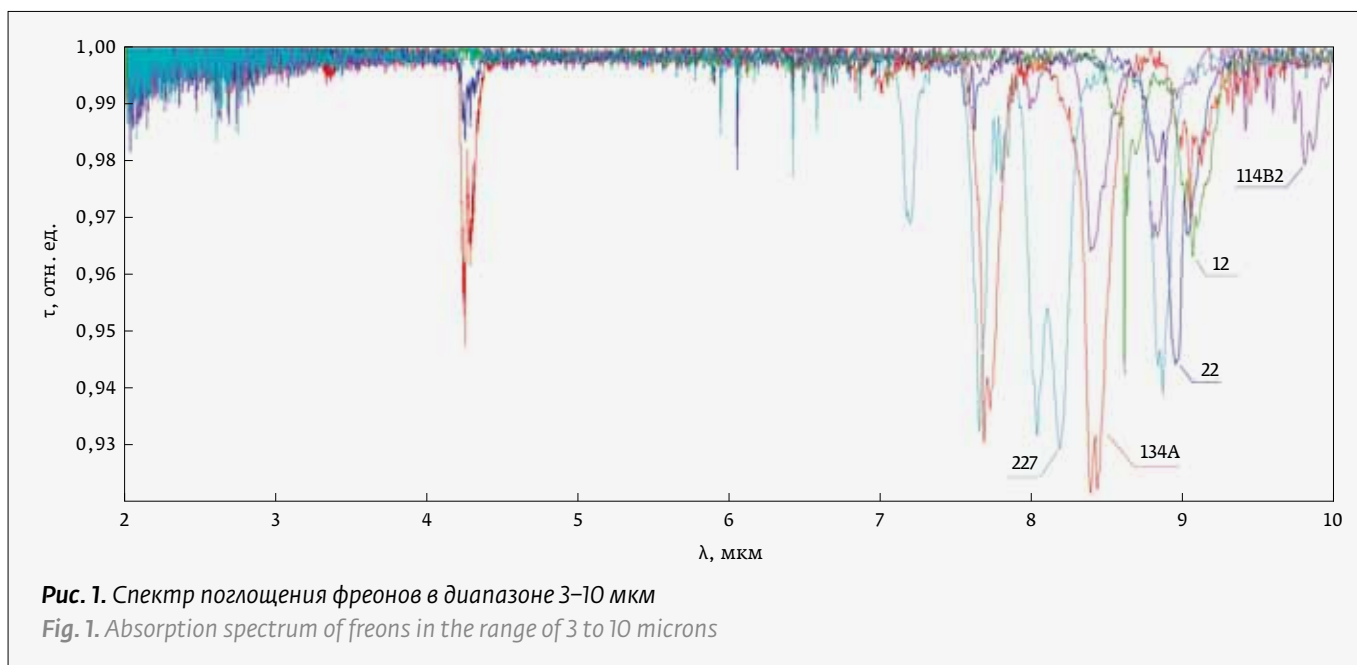
To measure the concentration of freon in the air, optical absorption, electrochemical and semiconductor gas analysers are used. From the works [8, 9], it can be concluded that the required metrological characteristics can be provided only by an optical absorption (investigated) gas analyser [10, 11].

The principle of operation of an optical absorption gas analyser is based on the absorption of infrared radiation (2 to 20 μm) by the molecules of the substance being measured at the characteristic wavelength. Such wavelengths appear in the spectrum when certain chemical groups are present in the compound and are called characteristic [12]. These include, for example, stretching vibrations of C-H, C=O, C=C, O-H bonds, bending vibrations of C-H, N-O, vibrations of groups - NO₂, -COO-, CONH₂. Freons have a characteristic C-F bond in the molecule, and according to [13] powerful and sharp absorption bands of halogen derivatives are in the range of 7.15 to 10 μm (Fig. 1). It is necessary to take into account

Таблица 1. Основные физические характеристики фреонов

Table 1. Basic physical characteristics of freons

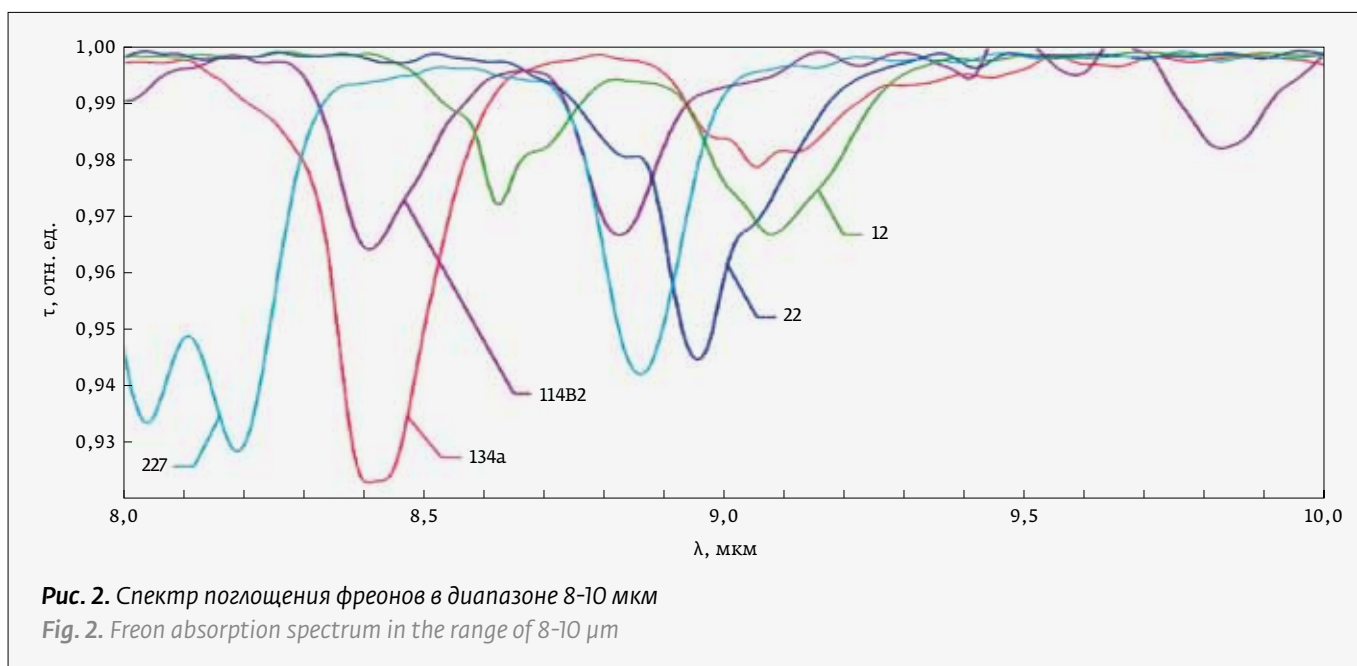
Обозначение (химическая формула) Designation (chemical formula)	Относительная молекулярная масса Relative molecular weight	Точка кипения при атм. давлении, °С Boiling point at atmospheric pressure, °C	ПДК рабочей зоны, мг/м ³ MPC of the working area, mg/m ³	ПДК жилой зоны, мг/м ³ MPC of the residential area, mg/m ³
227ea (C ₃ F ₇ H)	170,03	-16,4	3000	-
114B2 (C ₂ Br ₂ F ₄)	259,82	47,3	1000	-
12 (CCl ₂ F ₂)	120,9	-29,8	3000	100
22 (CHClF ₂)	86,5	-40,8	3000	100
134A (C ₂ H ₂ F ₄)	102,031	-26,5	3000	-



валентные колебания связей C–H, C=O, C=C, O–H, деформационные колебания C–H, N–O, колебания групп –NO₂, –COO–, CONH₂. Фреоны имеют в составе молекулы характерную связь C–F, и согласно [13] мощные и резкие полосы поглощения производных галогенов находятся в диапазоне 7,15–10 мкм (рис. 1). Необходимо учитывать наличие линий поглощения воды в диапазоне 5–8 мкм, что делает невозможным измерения в данном спектральном диапазоне без предварительной подготовки (осушения) пробы.

the presence of water absorption lines in the range of 5 to 8 μm, which makes it impossible to measure in this spectral range without preliminary preparation (drying) of the sample.

For clarity, let us single out a portion of the spectrum from 8 to 10 μm (Fig. 2), in which freons can be monitored without the influence of air humidity. It is obvious that the gas analyser will have cross-sensitivity to other, not measured freons, due to the superposition of their spectral characteristics. Since during installation on objects the types of controlled





Выделим для наглядности участок спектра от 8 до 10 мкм (рис. 2), в котором можно контролировать фреоны без влияния влажности воздуха. Очевидно, что газоанализатор будет иметь перекрестную чувствительность к иным, не измеряемым, фреонам в связи с наложением их спектральных характеристик. Так как при установке на объектах типы контролируемых фреонов заранее известны, то перекрестная чувствительность к другим фреонам не окажет влияния на измерения по существу их отсутствия на объекте.

Конструирование газоанализатора, работающего в диапазоне длин волн от 8 до 10 мкм, сталкивается со следующими техническими сложностями:

1. Необходимость применения оптических материалов, имеющих высокий коэффициент пропускания (более 95%) в диапазоне длин волн от 8 до 10 мкм;
2. Необходимость использования интерференционных фильтров [14] в диапазоне длин волн от 8 до 10 мкм требует определенного подхода в части применяемых материалов;
3. Для подавления влияния атмосферной влаги на результаты измерений газоанализатора требуется разработать и исследовать ИК-излучатель, имеющий максимум спектральной плотности энергетической светимости в диапазоне от 8 до 10 мкм. В то же время в ранних модификациях газоанализатора целевого вещества для герметичных промышленных помещений используемый в конструкции ИК-излучатель (EF-8530, IR-12, IR-20, IR-22) имеет рабочую температуру 700–1000 °С, что соответствует максимуму спектральной плотности энергетической светимости 3,0–2,4 мкм.

Для достижения требуемой погрешности во всем диапазоне измерений необходимо было создать модель оптико-абсорбционного газоанализатора, обладающего высокой чувствительностью и возможностью проводить измерение целевого вещества в газовой пробе с наличием неизмеряемых компонентов (атмосферная влага и CO₂) без предварительной пробоподготовки с целью исключения искажения пробы. Данная задача является достаточно сложной, т.к. требуется измерять целевой компонент в условиях изменения уровня атмосферной влажности, более чем на три порядка превышающего допустимую погрешность измерения газоанализатора.

Для достижения необходимых метрологических характеристик газоанализатора [15] приме-

freons are known in advance, cross-sensitivity to other freons will not affect the measurements of their essentially absence at the object.

The design of a gas analyser operating in the wavelength range from 8 to 10 μm faces the following technical difficulties:

1. the need to use optical materials with a high transmittance (more than 95%) in the wavelength range from 8 to 10 microns;
2. the need to use interference filters [14] in the wavelength range from 8 to 10 microns requires a certain approach in terms of the materials used;
3. in order to suppress the influence of atmospheric moisture on the measurement results of the gas analyser, it is required to develop and investigate an IR emitter having a maximum spectral density of the radiant luminosity in the range from 8 to 10 μm. At the same time, in the early modifications of the gas analyser of the target substance for sealed industrial premises, the IR emitter used in the design (EF-8530, IR-12, IR-20, IR-22) has an operating temperature of 700 to 1000 °C, which corresponds to the maximum spectral density energetic luminosity 3.0 to 2.4 μm.

To achieve the required error in the entire measurement range, it was necessary to create a model of an optical-absorption gas analyser with high sensitivity and the ability to measure the target substance in a gas sample with the presence of unmeasurable components (atmospheric moisture and CO₂) without preliminary sample preparation in order to avoid sample distortion. This task is quite difficult, because it is required to measure the target component under conditions of changes in the level of atmospheric humidity, more than three orders of magnitude higher than the permissible measurement error of the gas analyser.

To achieve the required metrological characteristics of the gas analyser [15], the pneumatic modulation method [16] was applied. The functional diagram of a gas analyser operating on the principle of pneumatic modulation is shown in Fig. 3.

The gas analyser operates as follows. The gas mixture (hereinafter referred to as GM) is pumped through the inlet filter (hereinafter referred to as F) using the flow booster 1 (hereinafter referred to as FB1), which creates the pressure of the GM in reservoir 1 (hereinafter referred to as R1). With the help of the flow booster 2 (hereinafter referred to as FB2), a vacuum of the analysed GM is created in reservoir 2 (hereinafter referred to as R2). The solenoid

нен метод пневматической модуляции [16]. Функциональная схема газоанализатора, работающего по принципу пневматической модуляции, приведена на рис. 3.

Работа газоанализатора осуществляется следующим образом: газовая смесь (далее - ГС) закачивается через входной фильтр (далее - Ф) с помощью побудителя расхода 1 (далее - ПР1), который создает давление ГС в резервуаре 1 (далее - Р1). С помощью побудителя расхода 2 (далее - ПР2) создается разрежение анализируемой ГС в резервуаре 2 (далее - Р2). Электромагнитный клапан (далее - ЭКЛ) 1 открывается при ЭКЛ2, и ГС под давлением из резервуара Р1 поступает в рабочую камеру. В рабочей камере создается избыточное давление $P^+ = P_{ATM} + \Delta P$.

Затем ЭКЛ1 закрывается, и открывается ЭКЛ3, происходит падение давления в рабочей камере до атмосферного. ЭКЛ3 закрывается и открывается ЭКЛ4. ГС из рабочей камеры забирается в резервуар Р2, в котором побудитель расхода ПР2 создает разрежение $P^- = P_{ATM} - \Delta P$.

valve (hereinafter referred to as SV) 1 opens when SV2, and pressurized GM from the reservoir R1 enters the working chamber. Overpressure builds up in the working chamber $P^+ = P_{ATM} + \Delta P$.

Then SV1 closes and SV3 opens, the pressure in the working chamber drops to atmospheric pressure. SV3 closes and SV4 opens. GM from the working chamber is fed to the reservoir R2, where the flow rate pump FB2 creates a vacuum $P^- = P_{ATM} - \Delta P$.

Then SV4 closes, after which SV2 opens. The pressure in the working chamber rises to atmospheric pressure. The stability of pressure maintenance is ensured by measuring the current pressure (excess, atmospheric and vacuum) in the working chamber using a pressure sensor (hereinafter referred to as PS) and is stabilized at the required level by controlling the operation of FB1 and FB2. The algorithm of operation of the solenoid valves is explained by the cyclogram, shown in Fig. 4. The sequence diagram of the operation of the solenoid valves is repeated with a period of 2.6 s, providing modulation of the pressure of the analysed GM in the working chamber (Fig. 4, sequence diagram 2). This

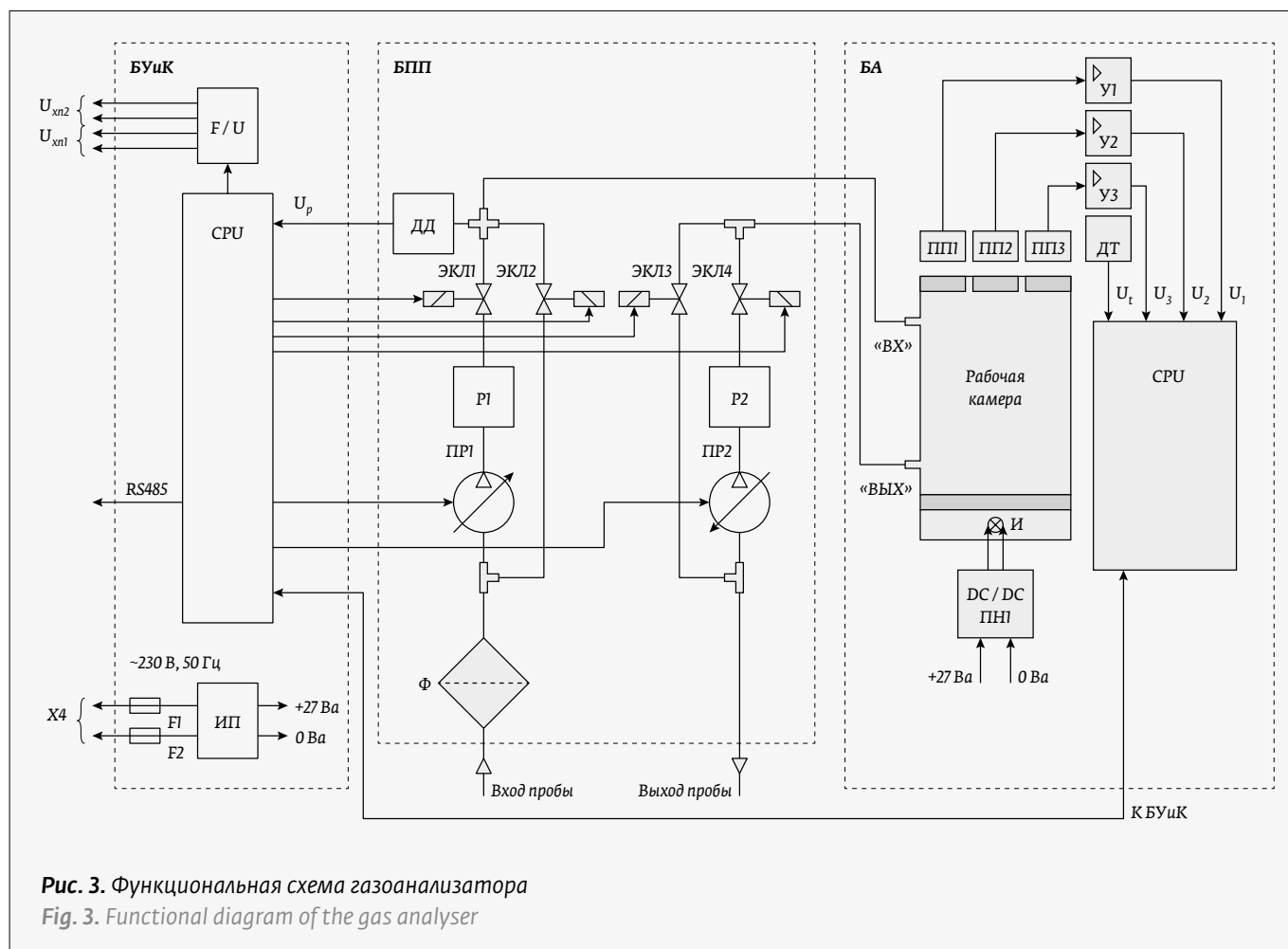


Рис. 3. Функциональная схема газоанализатора
Fig. 3. Functional diagram of the gas analyser

Далее ЭКЛ4 закрывается, после чего открывается ЭКЛ2. Давление в рабочей камере вырастает до атмосферного. Стабильность поддержания давления обеспечивается измерением текущего давления (избыточного, атмосферного и разрежения) в рабочей камере с помощью датчика давления (далее-ДД) и стабилизируется на необходимом уровне управлением работой ПР1 и ПР2. Алгоритм работы электромагнитных клапанов поясняет циклограмма, приведенная на рис. 4. Циклограмма работы электромагнитных клапанов повторяется с периодом 2,6 с, обеспечивая модуляцию давления анализируемой ГС в рабочей камере (рис. 4, циклограмма 2). На данный алгоритм работы газоанализатора оформлен патент РФ [17].

В таком режиме работы практически полностью отсутствует влияние внешних воздействующих факторов на нулевые показания газоанализатора, что позволяет добиться высоких метрологических характеристик газоанализатора, стабильности и отсутствия необходимости в обслуживании в течение одного года.

С одной стороны рабочей камеры установлен излучатель. С другой стороны камеры расположены три приемника оптического излучения (ПП1, ПП2, ПП3 см. рис. 3) с установленными перед ними оптическими фильтрами, которые пропускают излучение по линиям поглощения измеряемых компонентов рис. 3. Каждый приемник воспринимает только то излучение, которое пропускает соответствующий интерференционный фильтр. Сигналы с приемников оптического излучения (далее-ПОИ) усиливаются тремя усилительными каналами, состоящими из усилителей У1-У3 (рис. 3). Для температурной компенсации предназначен датчик температуры (ДТ). Частота модуляции определяется частотной зависимостью чувствительности ПОИ, в качестве которых применены пироприемники ПП-82 (рис. 9).

Управление давлением осуществляется с помощью процессора по напряжению U_p с ДД, задавая необходимую производительность ПР1 и ПР2.

Поглощение потока ИК-излучения происходит при наличии определяемых компонентов в ГС, по одному или двум измерительным каналам в зависимости от наличия целевых веществ. Третий канал является опорным для компенсации внешних воздействующих факторов и неопределяемых компонентов.

В качестве элементов газового тракта применен просветленный германий [18]. Коэффици-

алгоритм работы газоанализатора имеет патент в Российской Федерации [17].

В этом режиме работы, практически нет влияния внешних влияющих факторов на нулевые показания газоанализатора, что позволяет достичь высоких метрологических характеристик газоанализатора, стабильности и отсутствия необходимости в обслуживании в течение одного года.

На одну сторону рабочей камеры установлен излучатель. На другой стороне камеры, расположены три оптических радиационных детектора (PD1, PD2, PD3, см. рис. 3), перед которыми установлены оптические фильтры,



Рис. 4. Циклограмма работы электромагнитных клапанов
Fig. 4. Cyclogram of the operation of solenoid valves

циент пропускания в диапазоне длин волн от 8 до 10 мкм составляет не менее 96%. Данное техническое решение позволяет увеличить чувствительность газоанализатора и одновременно повысить избирательность.

На сегодняшний день наиболее прогрессивным и высокотехнологичным способом нанесения оптических покрытий является метод ионно-лучевого испарения. Неоспоримыми преимуществами данного метода являются высокая адгезия покрытий, ультранизкие потери оптического излучения на рассеяние и поглощение, прецизионность и стабильность оптических параметров. Кроме того, при электронно-лучевом испарении на подложку попадает поток как нейтральных частиц, так и ионов испаряемого вещества. Таким образом, косвенно реализуется метод ионного ассистирования, в котором одновременно с потоком атомов на подложку подается поток ионов с энергией, выше тепловой. Дополнительная бомбардировка ионами поверхности увеличивает адгезию пленок к подложке и между собой и увеличивает плотность пленок.

Технология изготовления интерференционных фильтров, работающих в диапазоне длин волн от 8 до 10 мкм, требует нанесения на подложку пленок толщиной в 10–20 раз более, чем для видимого диапазона спектра [19]. В результате общая толщина пленок узкополосного интерференционного фильтра на длине волны 9,45 мкм составит 10,4 мкм. Поэтому напряжение и поглощение в пленках, которыми можно было бы пренебречь в видимом диапазоне, в диапазоне от 8 до 10 мкм возрастают и превра-

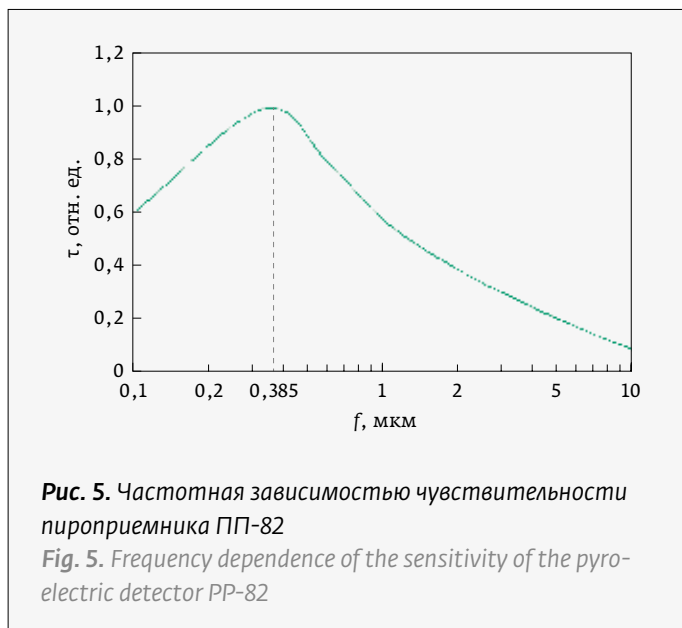


Рис. 5. Частотная зависимость чувствительности пироприемника ПП-82

Fig. 5. Frequency dependence of the sensitivity of the pyroelectric detector PP-82

which transmit radiation along the absorption lines of the measured components in Fig. 3. Each detector picks up only the radiation that the corresponding interference filter passes through. Signals from optical detectors (hereinafter referred to as OD) are amplified by three amplifying channels, consisting of amplifiers A1–A3 (Fig. 3). A temperature sensor (TS) is designed for temperature compensation. The modulation frequency is determined by the frequency dependence of the OD sensitivity, for which the pyroelectric detectors PP-82 are used (Fig. 9).

Pressure control is carried out using a voltage processor Up with PS, setting the required performance FB1 and FB2.

The absorption of the flux of IR radiation occurs in the presence of the determined components in the GM, through one or two measuring channels, depending on the presence of the target substances. The third channel is a reference channel to compensate for external factors and undetectable components.

Enlightened germanium was used as the elements of the gas path [18]. The transmittance in the wavelength range from 8 to 10 microns is at least 96%. This technical solution allows increasing the sensitivity of the gas analyser and at the same time increasing the selectivity.

Currently, the most progressive and high-tech method of applying optical coatings is the method of ion-beam evaporation. The indisputable advantages of this method are high adhesion of coatings, ultra-low losses of optical radiation for scattering and absorption, precision and stability of optical param-

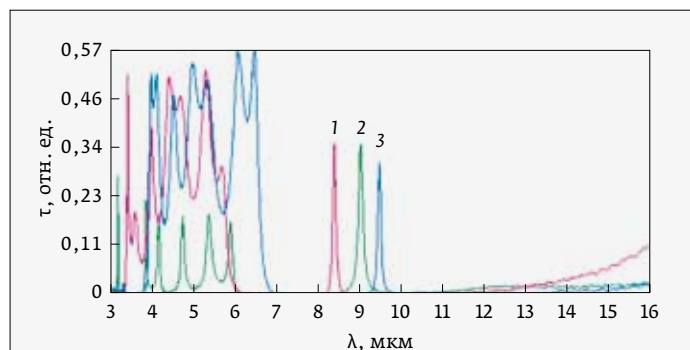


Рис. 6. Относительный спектральный коэффициент пропускания интерференционных фильтров: 1 – фреон 114B2; 2 – фреон 22, 3 – опорный канал

Fig. 6. Relative spectral transmittance of interference filters: 1 – freon 114B2; 2 – freon 22, 3 – reference channel

щаются в фактор ограничения при конструировании структур [20]. Кроме того, подложки интерференционных фильтров обладают высокими показателями преломления (для диапазона от 8 до 10 мкм используется германий с показателем преломления $n=4,0$ для $\lambda=10$ мкм), и для создания эффективных интерференционных структур требуются пленкообразующие материалы с высокими показателями. Поэтому материалы для видимого диапазона спектра не могут использоваться как основные для формирования оптических покрытий в диапазоне от 8 до 10 мкм. Основными пленкообразующими материалами для диапазона от 8 до 10 мкм оказываются фториды, халькогениды и полупроводники [21]. Эти материалы, как правило, имеют значительно худшие, чем оксиды и MgF_2 , параметры механической и климатической стойкости, а также плохо переносят ионное ассистирование. Для повышения эксплуатационных характеристик покрытий во многих случаях приходится вводить дополнительные функциональные слои и прослойки [22] и искать компромисс между прочностью, эффективностью и лучевой стойкостью. Оптимальной парой пленкообразующих материалов по технико-экономическим характеристикам является MgF_2 и Ge . Пример комбинации интерференционных фильтров, изготовленных на подложке из германия путем нанесения пленок MgF_2 и Ge , приведен на рис. 6.

Анализируя относительный спектральный коэффициент пропускания интерференционных фильтров (см. рис. 6), можно видеть, что требуется подавление паразитной области спектра в диапазоне 3-7 мкм. Данная задача решается

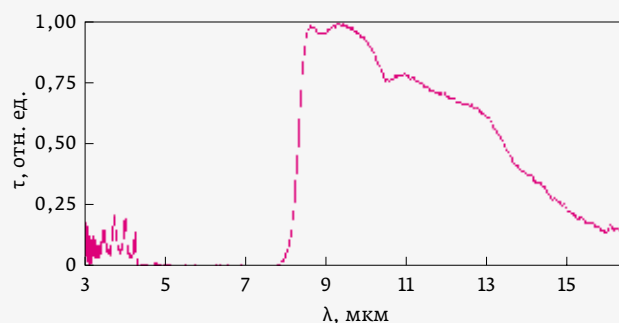


Рис. 7. Относительный спектральный коэффициент пропускания отсекающего фильтра

Fig. 7. Relative spectral transmittance of the cut-off Filter

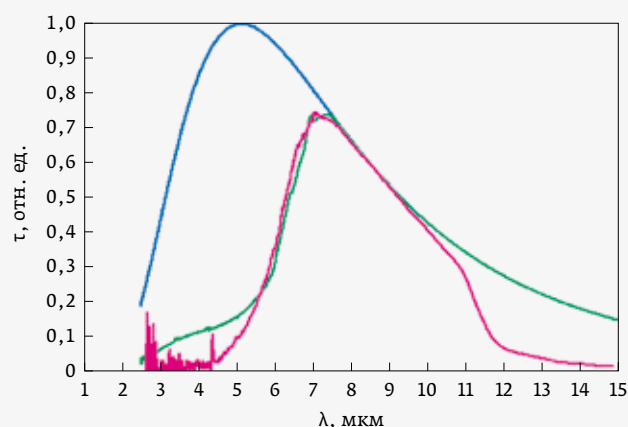


Рис. 8. Спектральная плотность энергетической светимости в относительных единицах при температуре 290 °C

Fig. 8. Luminosity spectral density in relative units at a temperature of 290 °C

Промышленные вакуумные высокочастотные плазменные системы

ВЧ Ионные источники
Генераторы плазмы
Системы питания плазменных устройств

Области применения:

- Вакуумное нанесение покрытий - оптические покрытия, лазерная и ИК оптика, упрочняющие покрытия и другое
- Микроэлектроника - плазмохимическое осаждение и травление покрытий, ионное травление



установкой отрезающего фильтра (функция его относительного спектрального коэффициента пропускания приведена на рис. 7) и применением излучателя, имеющего максимум интенсивности излучения в области 8–10 мкм. Требуемый диапазон обеспечивается применением в качестве излучающего элемента монокристалла лейкосапфира, нагретого до температуры 290 °С.

Графики расчета спектральной плотности энергетической светимости излучения черного тела (АЧТ) и лейкосапфира при температуре 290 °С приведены на рис. 8. Очевидно, что максимальная плотность энергетической светимости излучателя из лейкосапфира, по сравнению с АЧТ, сместилась в длинноволновую область и находится в диапазоне 8–10 мкм, чем достигается высокая селективность измерения фреонов. Данное техническое решение защищено патентом на изобретение [23].

На рис. 8 кривая черного цвета – теоретическое значение для АЧТ, кривая зеленого цвета – Al_2O_3 , (расчетное значение), кривая красного цвета – Al_2O_3 (экспериментальное значение, измеренное спектрофотометром).

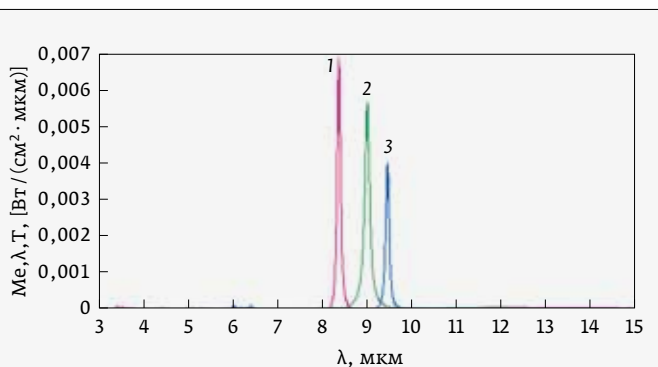


Рис. 9. Спектральная плотность энергетической светимости отфильтрованного потока излучения, падающего на ПОИ при использовании в качестве источника излучения лейкосапфира, нагретого до температуры 290 °С в абсолютных единицах: 1 – фреон 114В2; 2 – фреон 22, 3 – опорный канал

Fig. 9. Spectral density of the radiant luminosity of the filtered radiation flux incident on the OD when using leucosapphire heated to a temperature of 290 °С as a radiation source in absolute units: 1 – freon 114B2; 2 – freon 22, 3 – reference channel

Табл. 2. Характеристики опытного образца

Table 2. Prototype characteristics

№ No.	Наименование Characteristics	Значение	Value
1	Диапазон измерений Measuring range	1-й канал 0–4000 мг/м ³ , 2-й канал 0–500 мг/м ³	1st channel 0–4000 mg/m ³ , 2nd channel 0–500 mg/m ³
2	Работа без корректировки показаний Work without correcting readings	1 год	1 year
3	Основная погрешность Basic error	1-й канал – 4,7%, 2-й канал – 4,5%	1st channel – 4.7%, 2nd channel – 4.5%
4	Влияние повышенной температуры Effect of elevated temperature	1-й канал – 2,1%, 2-й канал – 4,1%	1st channel – 2.1%, 2nd channel – 4.1%
5	Влияние пониженной температуры Impact of reduced temperature	1-й канал – 1,9%, 2-й канал – 1,0%	1st channel – 1.9%, 2nd channel – 1.0%
6	Влияние повышенной влажности Influence of high humidity	1-й канал – 4,6%, 2-й канал – 4,1%	1st channel – 4.6%, 2nd channel – 4.1%
7	Влияние давления Influence of pressure	1-й канал – 2,5%, 2-й канал – 4,2%	1st channel – 2.5%, 2nd channel – 4.2%
8	Влияние воздействия вибрации Impact of exposure to vibration	1-й канал – 2,6%, 2-й канал – 3,3%	1st channel – 2.6%, 2nd channel – 3.3%
9	Влияние качки и длительных наклонов Influence of rolling and long slopes	1-й канал – 1,5%, 2-й канал – 3,4%	1st channel – 1.5%, 2nd channel – 3.4%
10	Перекрестная чувствительность к другим газам Cross-sensitivity to other gases	Не превышает 50% от допустимой величины погрешности	Not more than 50% of the permissible error value

Оценим спектральную плотность энергетической светимости отфильтрованного потока излучения, падающего на ПОИ при использовании в качестве источника излучения стержня лейкосапфира нагретого до температуры 290 °С (рис. 9). Очевидно, что применение узкополосных интерференционных фильтров совместно с отрезающим фильтром и излучателем, имеющим максимум плотности энергетической светимости в диапазоне 8-10 мкм, позволяет добиться избирательности газоанализатора (отсутствия влияния неизмеряемых компонентов).

Определение дрейфа нулевой линии проводилось в нормальных климатических условиях в течении 48 часов. На рис. 10 представлен график дрейфующей нулевой линии газоанализатора. Дрейф нулевой линии за 48 часов составил величину не более $\pm 2,5$ мг/м³ ($\pm 0,23$ ppm) для канала измерения фреона 114В2 (зеленая линия) и $\pm 1,5$ мг/м³ ($\pm 0,42$ ppm) для канала измерения фреона 22 (синяя линия).

Основные метрологические характеристики, полученные при испытании образца оптико-абсорбционного анализатора фреонов, приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

Благодаря применению интерференционных фильтров выделяется область спектра излучения, необходимая для селективного измерения фреонов. Применение трехканальной схемы позволяет проводить измерения двух фреонов одновременно при использовании третьего канала как опорного. Кроме того, основные и опорный ПОИ расположены рядом, в одном блоке, что

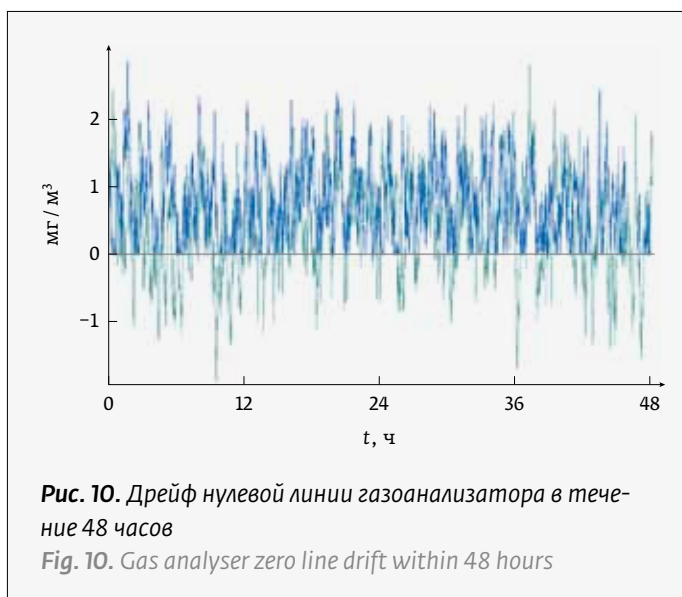


Рис. 10. Дрейф нулевой линии газоанализатора в течение 48 часов

Fig. 10. Gas analyser zero line drift within 48 hours

eters. In addition, during electron beam evaporation, a flux of both neutral particles and ions of the evaporated substance enters the substrate. Thus, the ion-assisted method is indirectly implemented, in which, simultaneously with the flow of atoms, a flow of ions with an energy higher than the thermal one is supplied to the substrate. Additional ion bombardment of the surface increases the adhesion of the films to the substrate and to each other and increases the density of the films.

The technology of manufacturing interference filters operating in the wavelength range from 8 to 10 μm requires the deposition of films on the substrate 10-20 times thicker than for the visible range of the spectrum [19]. As a result, the total thickness of the films of the narrow-band interference filter at

Диагностика и компоненты

- Фотоприемники с усилителем, лавинные, балансные
- Изоляторы Фарадея 400-1250 нм, до 60 дБ, до 15 мм
- Селекторы импульсов на 250-2700 нм до 2 МГц
- Измерители длительности импульсов, SPIDER
- Электроника ФАПЧ для синхронизации
- Спектрометры 190-3450 нм



Фемтосекундные лазерные системы

- Параметрические генераторы 340-4200 нм
- Волоконные лазеры на 780, 1030-1064, 1560 нм
- Лазеры со средней мощностью до 50 Вт
- Оптический синтезатор частоты ("комб-генератор")
- Титан-сапфировые генераторы от 6 до 100 фс
- Системы с пиковой мощностью до 15 ТВт





исключает температурный дрейф одного приемника относительно другого.

Использование метода модуляции давления анализируемой ГС в рабочей камере достигается практически полное отсутствие влияние внешних воздействующих факторов на нулевые показания газоанализатора, а применение излучателя, имеющего максимум плотности энергетической светимости в диапазоне 8–10 мкм, позволяет добиться требуемой избирательности газоанализатора (устранение или значительное снижение влияния неизмеряемых компонентов).

Для сравнения в табл. 3 приведены параметры газоанализаторов различных типов. Данные свидетельствует, что исследуемый газоанализатор обеспечивает требуемые параметры, опережая в этом иные приборы, присутствующие на промышленном рынке.

a wavelength of 9.45 μm will be 10.4 μm . Therefore, the voltage and absorption in films, which could be neglected in the visible range, increase in the range from 8 to 10 μm and turn into a limiting factor in the design of structures [20]. Furthermore, interference filter substrates have high refractive indices (for the range from 8 to 10 μm , germanium with a refractive index of $n = 4.0$ for $\lambda = 10 \mu\text{m}$ is used), and high-index film-forming materials are required to create effective interference structures. Therefore, materials for the visible range of the spectrum cannot be used as basic materials for the formation of optical coatings in the range from 8 to 10 μm . The main film-forming materials for the range from 8 to 10 μm are fluorides, chalcogenides, and semiconductors [21]. These materials, as a rule, have significantly worse mechanical and climatic resistance parameters than oxides and MgF_2 , and also poorly tolerate ion assistance. To improve the performance of coatings, in many cases it is necessary

Табл. 3. Характеристики газоанализаторов различных типов

Table 3. Characteristics of gas analysers of various types

Наименование Name	Исследуемый Studied	Оптический СИГМА-03.Д-Р22 Optical SIGMA-03.D-R22	Электро- химический КГС-Ф Electrochemical KGS-F	Полупровод-никовый OLCT100 XP Semiconductor OLCT100 XP
Диапазон измерений Measuring range	0–4000 мг/м ³ 0–4000 mg/m ³	0–3600 мг/м ³ 0–3600 mg/m ³	0–1000 мг/м ³ 0–1000 mg/m ³	0–2000 мг/м ³ (по R22) 0–2000 mg/m ³ (according to R22)
Общая погрешность измерений Total measurement error	от 0 до 100 мг/м ³ ±25 мг/м ³ от 100 до 4000 мг/м ³ ±25% 0 to 100 mg/m ³ ±25 mg/m ³ 100 to 4000 mg/m ³ ±25%	10%	150 мг/м ³ 150 mg/m ³	±15% в диапазоне от 20% до 70% от шкалы измерения ±15% in the range from 20% to 70% of the measuring scale
Дрейф показаний Reading drift	В пределах погрешности в течение 1 года Within the error for 1 year	100 мг/м ³ в течение 1 года 100 mg/m ³ for 1 year	В пределах погрешности в течение 1 года Within the error for 1 year	Нет данных No data
Быстродействие, мин High-speed performance, min	5	1	25	1
Время прогрева, мин Warm-up time, min	15	30	45	240
Срок службы, месяцев Service life, months	180	60	180	40

Таким образом за счет выбранных технических решений, разработанный оптико-абсорбционный газоанализатор [24] отличается от существующих аналогов высокой избирательностью, стабильностью показаний, малым соотношением сигнал/шум, возможностью измерять малые концентрации двух фреонов одновременно (менее 1 ppm), не требует сервисного обслуживания в течение года.

REFERENCES

1. **Tsvetkov O. B. et al.** Energy and environment options of working fluid alternative for different refrigeration configurations. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020; 826(1): 012017.
2. **Конопелько Л. А.** Идентификация озоноразрушающих хладонов. Экологические системы и приборы. 2014;6: 13–26.
Konopel'ko L. A. Identifikaciya ozonorazrushayushchih hladonov. *Ekologicheskie sistemy i pribory*. 2014;6: 13–26.
3. **Мещерин В. В. et al.** Концепция инфракрасного дистанционного газоанализатора лидарного типа для мониторинга антропогенных загрязнений. – *Квантовая электроника*. 2020;50(11):1055–1062.
Meshcherinov V. V. et al. Konceptsiya infrakrasnogo distancionnogo gazoanalizatora lidarnogo tipa dlya monitoringa antropogennyh zagryaznenij. – *Kvantovaya elektronika*. 2020;50(11):1055–1062.
4. **Bryant A. C. C.** *Refrigeration Equipment: 2nd ed.* Hoboken: Taylor&Francis. – 2012. – 235 p.
5. **Wojciech D.** 1,2-Dibromotetrafluoroethane (Freon 114B2) as a building block for fluorine compounds. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2012; 142: 6–13.
6. ГН 2.2.5.3532-18 *Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны* [утверждены постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 13 февраля 2018 г. № 25].
GN 2.2.5.3532-18 *Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) vrednyh veshchestv v vozduхе rabochej zony* [utverzhdeny postanovlenie Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF ot 13 fevralya 2018 g. № 25].
7. ГН 2.1.6.3492-17 *Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений* [утверждены постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 22 декабря 2017 г. № 165].
GN 2.1.6.3492-17 *Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) zagryaznyayushchih veshchestv v atmosfernom vozduхе gorodskih i sel'skih poselenij* [utverzhdeny postanovlenie Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF ot 22 dekabrya 2017 g. № 165].
8. **Жерлыкина М. Н. et al.** Моделирование концентраций холодиль-

to introduce additional functional layers and interlayers [22] and to seek a compromise between strength, efficiency, and radiation resistance. The optimal pair of film-forming materials in terms of technical and economic characteristics is MgF_2 and Ge. An example of a combination of interference filters fabricated on a germanium substrate by deposition of MgF_2 and Ge films is shown in Fig. 6.

Analysing the relative spectral transmittance of the interference filters (see Fig. 6), one can see that it is required to suppress the parasitic region of the spectrum in the range of 3 to 7 μm . This problem is solved by installing a cut-off filter (the function of its relative spectral transmittance is shown in Fig. 7) and using an emitter having a maximum radiation intensity in the 8 to 10 μm region. The required range is provided by the application a single crystal of leucosapphire heated to a temperature of 290 °C as an emitting element.

The graphs for calculating the spectral density of the radiant luminosity of blackbody radiation (BB) and leucosapphire at a temperature of 290 °C are shown in Fig. 8. Obviously, the maximum luminosity density of the leucosapphire emitter, in comparison with the blackbody, has shifted to the long-wavelength region and is in the range of 8 to 10 μm , which achieves a high selectivity of Freon measurements. A patent for an invention [23] protects this technical solution.

Fig. 8 shows black curve – theoretical value for blackbody, green curve – Al_2O_3 , (calculated value), red curve – Al_2O_3 (experimental value measured with a spectrophotometer).

Let us estimate the spectral density of the radiant luminosity of the filtered radiation flux incident



Теплотелевизионный регистратор температуры тела

АСТРОН-ТТ2019

Предназначен для автоматизированного бесконтактного определения людей с повышенной температурой тела на пунктах пропуска и досмотра

АСТРОН
Оптико-механическое конструкторское бюро

140080, МО, г. Лыткарино, ул. Парковая, 1;
тел.: +7 (495) 215-13-82;
v@astrohn.ru, www.astrohn.ru



- ного агента в помещении при разгерметизации системы кондиционирования воздуха. *Научный журнал строительства и архитектуры*. 2019; 2. URL: [https://elibrary.ru/item.asp?id=38240640].
- ZHerlykina M. N. et al. Modelirovanie koncentracij holodil'nogo agenta v pomeshchenii pri razgermetizacii sistemy kondicionirovaniya vozduha. *Nauchnyj zhurnal stroitel'stva i arhitektury*. 2019; 2. URL: [https://elibrary.ru/item.asp?id=38240640].
9. Патент РФ № 2609185. Способ исследования деформаций и напряжений с помощью газоанализатора / Пермяков В. Н., Махутов Н. А., Сидельников С. Н. Patent RF № 2609185. *Sposob issledovaniya deformacij i napryazhenij s pomoshch'yu gazoanalizatora* / Permyakov V. N., Mahutov N. A., Sidel'nikov S. N.
10. Алов Н. В. et al / ред. Ищенко А. А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. – С-Пб.: Академия. 2010. – 416 с.
Alov N. V. et al / red. Ishchenko A. A. *Analiticheskaya himiya i fiziko-himicheskie metody analiza*. – S-Pb.: Akademiya. 2010. – 416 s.
11. Ерёмченко М. В. et al. Возможности разработки модульных оптико-акустических газоанализаторов. *Евразийский научный журнал*. 2016; 6: 284–288.
- Eryomenko M. V. et al. *Vozmozhnosti razrabotki modul'nyh optiko-akusticheskikh gazoanalizatorov*. *Evrazijskij nauchnyj zhurnal*. 2016; 6: 284–288.
12. Kopelko L. A. et al. Certification of Control Gas Mixtures Using Modern Spectroscopy: an Approach and Application. *Optics and spectroscopy*. 2018; 124(5): 624–631.
13. *Справочные таблицы основных спектроскопических данных (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия)*. – Минск: БГУ, 2001. – 43 с.
Spravochnye tablicy osnovnyh spektroskopicheskikh dannyh (IK-, UF-, YAMR-spektroskopiya i mass-spektrometriya). – Minsk: BGU, 2001. – 43 s.
14. Guenther B. D. Modern Optics. URL: [https://www.oxfordscholarshipcom.ezproxy.bu.edu/view/10.1093/acprof:oso/9780198738770.001.0001/acprof-9780198738770].
15. ГОСТ 13320. Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ. 1989.
ГОСТ 13320. *Gazoanalizatory promyshlennye avtomaticheskie. Obshchie tekhnicheskie usloviya*. – М.: Standartinform. 1989.
16. Vitkin V. V et al. Raman Laser Spectrometer: Application to ¹²C / ¹³C Isotope Identification in CH₄ and CO₂ Greenhouse Gases. *Applied Sciences*. 2020; 10(21): 7473.
17. Патент РФ № 186910 / Снытко Ю. Н., Трубаров В. А.
Patent RF № 186910 / Snytko YU.N., Trubarov V. A.
18. Гайнутдинов И. С. et al. Просветляющие покрытия на подложках из германия и кремния в окнах прозрачности ик области спектра 3–5 мкм и 8–12 мкм. *Оптический журнал*. 2009; 76(5): 68–72.
Gajnutdinov I. S. et al. *Prosvetlyayushchie pokrytiya na podlozhkah iz germaniya i kremniya v oknah prozrachnosti ik oblasti spektra 3–5 mkm i 8–12 mkm*. *Opticheskij zhurnal*. 2009; 76(5): 68–72.
19. Ali J. Design of Multilayer Optical Filters Using the Fourier Transform Approach. *Journal of Image and Graphics*. 2015; 3(1): 60–64.
20. Нго Т. Ф. et al. Повышение устойчивости спектральных характеристик интерференционных покрытий к отклонению в параметрах слоев, входящих в их состав. *Оптика и спектроскопия*. 2018; 125(2): 284–287.
Ngo T. F. et al. *Povyshenie ustojchivosti spektral'nyh harakteristik interferencionnyh pokrytij k odkloneniyu v parametroh sloev, vkhodyashchih v ih sostav*. *Optika i spektroskopiya*. 2018; 125(2): 284–287.
21. Котликов Е. Н. et al. Оптические пленкообразующие материалы для инфракрасной области спектра. *Научное приборостроение*. 2008; 18(3): 32–37.
Kotlikov E. N. et al. *Opticheskie plenkoobrazuyushchie materialy dlya infrakrasnoj oblasti spektra*. *Nauchnoe priborostroenie*. 2008; 18(3): 32–37.
22. Исаев Т. Ф. et al. Алгоритмы решения обратных задач оптики слоистых сред на основе сравнения экстремумов спектральных характеристик. *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 2017; 57(5): 867–875.
Isaev T. F. et al. *Algoritmy resheniya obratnyh zadach optiki sloistyh sred na osnove sravneniya ekstremumov spektral'nyh harakteristik*. *ZH. vychisl. matem. i matem. fiz.* 2017; 57(5): 867–875.
23. Патент РФ 2417354. Излучатель инфракрасный. / Трубаров В. А., Снытко Ю. Н.
Patent RF 2417354. *Izluchatel' infrakrasnyj*. / Trubarov V. A., Snytko YU. N.
24. ГОСТ 8.578-2014. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах. – М.: Стандартинформ. 2014.
ГОСТ 8.578–2014. *Gosudarstvennaya poverochnaya skhema dlya sredstv izmerenij soderzhaniya komponentov v gazovyh sredah*. – М.: Standartinform. 2014.

on the OD when a leucosapphire rod heated to a temperature of 290 °C is used as a radiation source (Fig. 9). It is obvious that the use of narrow-band interference filters together with a cut-off filter and an emitter having a maximum radiant luminosity in the range of 8 to 10 μm makes it possible to achieve the selectivity of the gas analyser (no influence of unmeasured components).

The determination of the zero line drift was carried out in normal climatic conditions for 48 hours. In fig. 10 is a graph of the drifting baseline of the gas analyser. The zero line drift in 48 hours was no more than ±2.5 mg / m³ (±0.23 ppm) for the measurement channel of Freon 114B2 (green line) and ±1.5 mg / m³ (±0.42 ppm) for the measurement channel freon 22 (blue line).

The main metrological characteristics obtained when testing a sample of an optical absorption analyser of freons are given in table. 2.

CONCLUSIONS

Due to the use of interference filters, the region of the radiation spectrum is allocated, which is necessary for the selective measurement of freons. The use of a three-channel circuit makes it possible to measure two freons simultaneously, using the third channel as a reference. In addition, the main and reference ODs are located side by side, in the same block, which excludes the temperature drift of one receiver relative to the other.

The use of the method of modulating the pressure of the analysed GM in the working chamber achieves almost complete absence of the influence of external influencing factors on the zero readings of the gas analyser, and the use of an emitter with a maximum radiant luminosity density in the range from 8 to 10 μm allows achieving the required selectivity of the gas analyser (elimination or significant reduction of the influence of unmeasured components).

For comparison, table 3 shows the parameters of gas analysers of various types. The data indicates that the analysed gas analyser provides the required parameters, ahead of other devices on the industrial market.

Thus, due to the selected technical solutions, the developed optical absorption gas analyser [24] differs from the existing analogues in high selectivity, stability of readings, low signal-to-noise ratio, the ability to measure low concentrations of two freons simultaneously (less than 1 ppm), does not require service maintenance during a year.