



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 110061

(13) C2

(51) МПК

G01N 21/76 (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2014 00571

(22) Дата подання заявки: 21.01.2014

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: 10.11.2015

(41) Публікація відомостей  
про заявку: 26.05.2014, Бюл.№ 10

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: 10.11.2015, Бюл.№ 21

(72) Винахідник(и):

Гранкін Деніс Вікторович (UA),  
Волощук Сергій Олексійович (UA),  
Гранкін Михайло Вікторович (UA)

(73) Власник(и):

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ  
ЗАКЛАД "ПРИАЗОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ  
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ",  
вул. Університетська, 7, м. Маріуполь,  
Донецька обл., 87500 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:

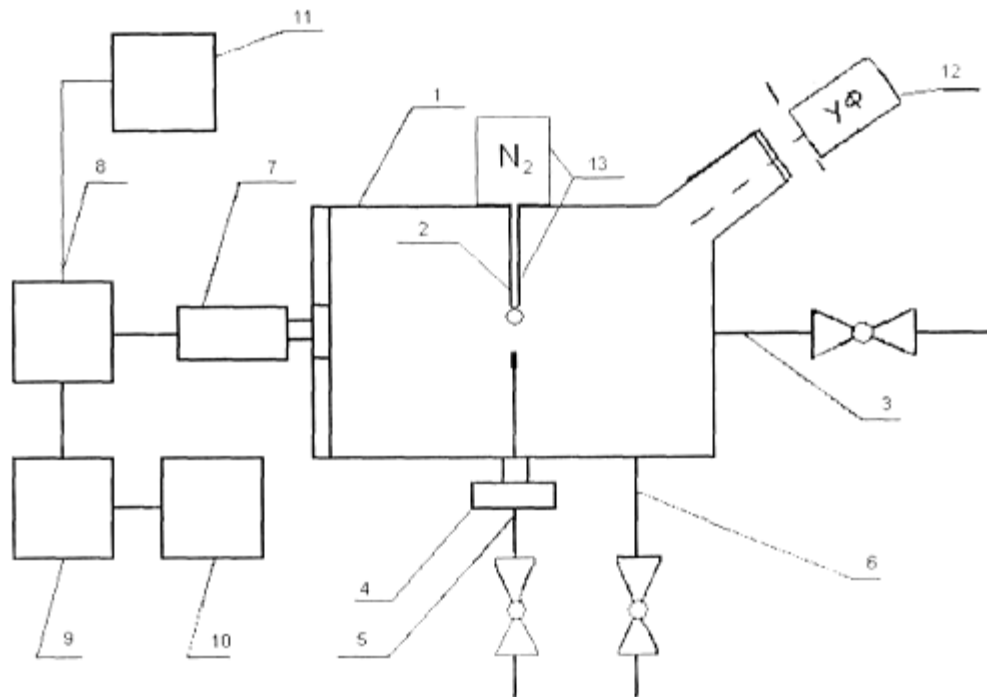
UA 101079 C2, 25.02.2013  
UA 61254 A, 17.11.2003  
RU 2109270 C1, 20.04.1998  
US 2012040469 A1, 16.02.2012  
SU 1002923, 07.03.1983  
SU 1603257 A1, 30.10.1990  
SU 647584, 15.02.1979  
UA 88338 C2, 12.10.2009

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ НАДНИЗЬКИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ АТОМІВ ВОДНЮ У ГАЗАХ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу визначення наднизьких концентрацій атомів водню в газах із використанням оптичних методів аналізу, зокрема методу люмінесцентного аналізу. У способі визначення наднизької концентрації атомів водню у газі, якій включає попереднє опромінення ультрафіолетом неорганічного люмінофору, розміщеного у вимірювальному осередку, попереднє і протягом всього вимірювання охолодження люмінофору до  $T \leq 250K$  та короточасний вплив на неорганічний люмінофор реперним потоком атомів люмінесцентно-активного газу, що аналогічний по хімічному складу з досліджуваним газом і має еталонну концентрацією атомів, розрахунок шуканої величини концентрації атомів з урахуванням приросту інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції в момент відкриття потоку. Застосування способу дає можливість реєстрації наднизьких щільностей потоків (концентрацій) атомів та дозволяє досягти підвищення надійності кількісних результатів (абсолютних значень концентрацій) і відтворюваності результатів вимірів.

UA 110061 C2



Фиг. 2

Винахід належить до техніки вимірів із використанням оптичних методів аналізу, зокрема методу люмінесцентного аналізу, який найбільш ефективно може бути використаний для визначення абсолютних значень наднизьких концентрацій атомів водню до межі  $n_{\min} = 10^3 \text{ см}^{-3}$  в інертних і люмінесцентно неактивних газах.

5 Широко відомими є хімічні способи аналізу складу газових сумішей [1], при реалізації яких використовуються прийоми хімічного перетворення проби аналізованої газової суміші (АГС) із застосуванням фізичних методів для реєстрації закінчення хімічних реакцій, визначення реагуючих мас, об'ємів, тисків, витрат. Наприклад, для визначення концентрації молекулярного кисню хімічними методами вимірюють: скорочення об'єму проби АГС при спалюванні проби у водні чи іншому допоміжному газі; зміна тиску проби АГС до і після поглинання кисню відповідними поглиначами; довжину пофарбованого стовпчика індикаторної трубки при взаємодії кисню проби АГС із наповнювачем трубки та ін.

Відомі спектральні способи аналізу за оптичними і мас-спектрами [2] з використанням спектрометрів. Суть полягає в тому, що іонізовані атоми чи молекули речовини розділено реєструються за значеннями відношення  $m/e$  ( $m$  - маса,  $e$  - заряд іона). З отриманого мас-спектра визначаються значення мас і концентрацій компонентів у пробі АГС.

Відомим є оптичний спосіб визначення абсолютних значень концентрацій [3], де значення отримують за допомогою відношення інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції датчика до інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції в момент відкриття реперного потоку та аналогічний оптичний спосіб [4], де для збільшення інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції (що обумовлює збільшення чутливості) зразок-датчик попередньо опромінюється у смузі власного поглинання ультрафіолетом.

Відомі способи, окрім [4], характеризуються тривалістю вимірів, крім того, необхідне застосування складного апаратурного оснащення, що ускладнює їх практичну реалізацію, наприклад, при промисловому аналізі газової суміші в ході технологічного процесу. Наведений оптичний спосіб [4] має наступний недолік: не забезпечується необхідний діапазон визначення абсолютних значень наднизьких концентрацій, що потрібно реєструвати.

Відомим є люмінесцентний спосіб визначення вмісту атомів у газах [4], який засновано на явищі гетерогенної хемілюмінесценції. У відомому способі про кількість атомів, що містяться в досліджуваному об'ємі аналізованого газу, судять за аналізом інтенсивності світіння датчика - неорганічного люмінофора, поверхня якого попередньо опромінюється у смузі власного поглинання ультрафіолетом та вступає в реакцію з люмінесцентно активними частинками. У способі неорганічні люмінофори поміщають у вимірювальний осередок, заповнений досліджуваним газом, опромінюють у смузі власного поглинання ультрафіолетом та на короткий проміжок часу вводять і направляють на люмінофор реперний потік люмінесцентно-активного газу такого ж хімічного складу (з еталонною концентрацією атомів, визначення концентрації атомів у газах із застосуванням попереднього опромінення зразка у смузі власного поглинання ультрафіолетом, що включає реєстрацію гетерогенної хемілюмінесценції, що збуджується на зразку з неорганічного люмінофора, який, відповідно до винаходу, поміщується у вимірювальний осередок, заповнений досліджуваним газом, та попередньо опромінюється у смузі власного поглинання ультрафіолетом, та введення у вимірювальний осередок на короткий проміжок часу і направлення на люмінофор реперного потоку люмінесцентно-активного газу такого ж хімічного складу (з еталонною концентрацією атомів), а про шукану концентрацію атомів у досліджуваному об'ємі судять за приростом інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції в момент відкриття реперного потоку, відповідно до співвідношення:

$$n_x = 4 \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{I_x^e}{\Delta I^e} j,$$

де  $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$  - середня швидкість теплового руху атомів досліджуваного газу,  $I_x^e$  - інтенсивність

світіння люмінофора, попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом до відкриття реперного пучка,  $j$  - щільність потоку атомів у реперному пучку,  $\Delta I^e$  - приріст інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції люмінофора попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом.

У відомому способі не забезпечується вимірювання концентрацій у необхідному діапазоні, а саме в області наднизьких концентрацій атомів водню, що потрібно реєструвати. Це обмежує можливості використання методу.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб визначення наднизьких концентрацій атомів водню у газах, в якому за рахунок уведення нової дії: досягається

підвищення на один порядок чутливості, що призводить до збільшення діапазону концентрацій атомів, що можливо реєструвати.

Для рішення задачі у способі визначення наднизької концентрації атомів водню у газах, якій містить попереднє опромінення (до відкриття реперного пучка) неорганічного люмінофора, розміщеного у вимірювальному осередку, у смузі власного поглинання ультрафіолетом та короточасний вплив на неорганічний люмінофор, реперним потоком атомів люмінесцентно-активного газу аналогічного хімічному складу досліджуваного (з еталонною концентрацією атомів), розрахунок шуканої величини концентрації атомів з урахуванням приросту інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції в момент відкриття потоку відповідно зі співвідношенням:

$$n_x = 4 \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{I_x^e}{\Delta I^e} j,$$

де  $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$  - середня швидкість теплового руху атомів досліджуваного газу,  $I_x^e$  - інтенсивність

світіння люмінофора попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом до відкриття реперного пучка,  $j$  - щільність потоку атомів у реперному пучку,  $\Delta I^e$  - приріст інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції люмінофора попередньо опроміненого ультрафіолетом, відповідно до винаходу, люмінофор попередньо та протягом всього вимірювання охолоджують до  $T \leq 250K$ .

Суть винаходу пояснюється кресленнями, де на фіг. 1 залежність від часу інтенсивності люмінесцентного світіння зразка ZnS попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом для заселення центрів захвату носіями заряду і охолодженого попередньо та протягом всього вимірювання до  $T \leq 250K$  задля гальмування термовисвітлення електронів з електронних пасток та збільшення концентрації електронів на пастках при визначенні концентрації атомарного водню в газовій суміші  $H_2 + H$  за допомогою еталонного атомарного реперного потоку.

На фіг. 2 представлена схема пристрою, який містить: вимірювальний осередок 1, у якому закріплено тримач люмінофора 2; натікач 3 із вентилям для подачі у вимірювальний осередок досліджуваного газу з невідомою концентрацією атомів -  $n_x$ ; трубку 5 з модулятором 4 для подачі реперного потоку атомів з еталонною щільністю  $j$  у вимірювальний осередок; вузол відкачки 6, що приєднується до вимірювального осередку; фотоелектронний помножувач 7, підсилювач постійного струму 8, функціональний перетворювач 9, аналого-цифровий перетворювач 10, самопис 11, за допомогою якого можна здійснювати контрольний запис кінетичної кривої люмінесценції; попереднє фотозбудження люмінофора у смузі власного поглинання здійснюється за допомогою ртутної лампи 12; охолодження люмінофора протягом всього сеансу вимірювання за допомогою кріосорочки з рідким азотом 13.

Попереднє опромінення люмінофора у смузі власного поглинання ультрафіолетом забезпечує зростання виходу квантів  $-\eta^e$  у порівнянні із виходом квантів -  $\eta$  неопроміненого зразка ( $I_x^e \sim \eta^e$ ,  $I_x \sim \eta$ ), а відповідно й інтенсивності люмінесцентного світіння  $I_x^e$  на 1 та більше порядків величини порівняно із  $I_x$ , а попереднє охолодження люмінофора забезпечує низьке термовисвітлення електронів з електронних пасток та збільшення концентрації електронів на пастках більш, ніж на порядок, разом це дає можливість реєстрації наднизьких щільностей потоків (концентрацій) атомів, досягти підвищення надійності і відтворюваності кількісних результатів вимірювань (абсолютних значень концентрацій). Це обумовлено висвітленням за рахунок реакції електронів з електронних пасток, на яких вони залишаються довгий час завдяки низьким  $T$  та збільшенням концентрації електронів на пастках. Щільність потоку -  $j$  і час експозиції -  $\Delta t$  в реперному потоці атомів вибирається з умови малого збурення загального тиску -  $P$  у вимірювальному осередку:

$$kT \frac{jS\Delta t}{V} \ll P,$$

де  $S$  - площа отвору у вимірювальному осередку в місці введення реперного потоку,  $V$  - об'єм вимірювального осередку,  $k$  - постійна Больцмана,  $T$  - абсолютна температура газу. Також задля збереження електронів на центрах світіння  $j$  та  $\Delta t$  повинні задовольняти виразу:

$$j\gamma\Delta t \ll n_0,$$

де  $n_0 \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$  - концентрація електронів на центрах захвату,  $\gamma$  - коефіцієнт рекомбінації.

Визначення абсолютного значення наднизької концентрації люмінесцентно-активних частинок у вимірювальному об'ємі досягається шляхом виміру приросту інтенсивності -  $\Delta I^e$

після відкриття реперного потоку атомів такого ж хімічного складу (з відомою концентрацією атомів) на короткий проміжок часу  $\Delta t$  (до 3 сек).

Експеримент по визначенню концентрації атомарного водню  $T=250\text{K}$  фіг. 1 У момент, наприклад,  $t_3$ , коли інтенсивність світіння дорівнювала  $I_x^e = 0,58$  відн. од., був відкритий на час  $\Delta t=2$  сек. реперний потік атомів водню щільністю  $j = 1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; при цьому інтенсивність люмінесценції збільшилася на  $\Delta I^e = 1,02$  відн. од. Звідси, використовуючи пропонуване співвідношення:

$$n_x = 4 \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{I_x^e}{\Delta I^e} j, \quad (1)$$

отримуємо для величини концентрації атомів водню у вимірювальному об'ємі значення:

$$n_x = 4 \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{I_x^e}{\Delta I^e} j = 1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3},$$

Момент часу початку вимірів  $t_l$  може бути обраний довільним образом, оскільки співвідношення  $\frac{I_x^e}{\Delta I^e}$  не залежить від  $t$ . Реперний пучок атомів щільністю  $j$  може бути сформований багатоканальним, газодинамічним чи піролізним джерелом. При цьому площа  $S$  поперечного переріза пучка атомів повинна перевершувати площу поверхні  $S_{\text{пов}}$  люмінесцентного датчика ( $S \gg S_{\text{пов}}$ ), що досягається зменшенням розмірів люмінофора.

Шукану концентрацію  $n_x$  визначають за співвідношенням інтенсивностей  $\frac{I_x^e}{\Delta I^e}$  із використанням функціонального й аналого-цифрового перетворювачів.

Припустимі межі вимірів концентрації атомів у вакуумі чи газовій суміші при реалізації даного способу оцінюються в такий спосіб.

Найбільша припустима для реєстрації концентрація часток визначається швидкістю випромінювальної релаксації -  $\nu_1$  центрів світіння в люмінофорі:  $\nu_1 \cong 10^8 \text{ с}^{-1}$  (для дозволених дипольних переходів у центрі світіння), та швидкістю спустошення дрібних електронних пасток на поверхні в результаті дії атомами Н. що відповідає  $n_{\text{max}} \leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

Нижча межа обмежена чутливістю фотореєструючої апаратури, що використовується, для якої цілком доступні виміри інтенсивності світіння на рівні  $1 \leq 10^4 \div 10^5$  квантів/см<sup>2</sup>·с.

Оскільки  $I^e = \eta \cdot j \cdot \gamma$ , де  $\eta = 10^{-1} \div 10^{-2}$ ,  $\gamma = 10^{-2} \div 10^{-3}$ . Т.ч. одержуємо:  $n_{\text{min}} = 10^2 \text{ см}^{-3}$ , тобто, на відміну від способу, пропонуваного в прототипі, що дозволяє визначати тиск від  $10^{-12}$  Па до  $10^6$  Па отримаємо поширення діапазону концентрацій атомів, що визначаються, до наднизьких значень  $P_{\text{min}} = 10^{-13}$  Па.

Приклад конкретного виконання.

Спосіб здійснюється за допомогою пристрою, що представлений на фіг. 2.

У вимірювальний осередок 1 на тримач 2 поміщають люмінофор (люмінесцентний датчик). Здійснюється попереднє фотозбудження люмінофора у смузі власного поглинання за допомогою ртутної лампи 12 та охолодження люмінофора попередньо та протягом всього сеансу вимірювання за допомогою кріосорочки з рідким азотом 13. Досліджуваний газ невідомої концентрації  $n_x$  надходить крізь натікач 3 у вимірювальний осередок 1; за допомогою системи відкачки 6 створюються необхідні вихідні умови у вимірювальному осередку 1.

Атоми люмінесцентно-активного досліджуваного газу взаємодіють із поверхнею неорганічного люмінофора і викликають гетерогенну хемілюмінесценцію. У якийсь (довільний) момент часу за допомогою модулятора 4 по каналу 5 у вимірювальний осередок подається і направляється на люмінофор реперний потік атомів такого ж хімічного складу (з еталонною концентрацією атомів), що і досліджуваний газ. У момент, коли модулятор забезпечує відкриття реперного потоку, інтенсивність гетерогенної хемілюмінесценції датчика люмінофора стрибком зростає на величину  $\Delta I^e \sim j$ . Світіння люмінофора фіксують з використанням стандартної фотореєструючої апаратури: ФЕП 7 і підсилювача постійного струму 8. Шукану інформацію про

концентрацію атомів  $n_x = \frac{I_x^e}{\Delta I^e}$  дістають за допомогою функціонального 9 і аналого-цифрового перетворювача 10. Одночасно, за допомогою самописа 11 (чи запам'ятовуючого осцилографа) можна здійснювати контрольний запис кінетичної кривої загасання люмінесценції.

Приклади реалізації пропонуваного способу визначення наднизьких концентрацій люмінесцентно-активних атомів водню:

Визначення атомарного водню в газовій суміші  $\text{H}_2 + \text{H}$  фіг. 1.

В об'ємі, що містить ЛГС, знаходиться люмінесцентний датчик, виконаний з люмінофора ZnS. Здійснюється попереднє УФ збудження люмінофора у смузі власного поглинання та охолодження люмінофора попередньо та протягом всього сеансу вимірювання за допомогою кріосорочки з рідким азотом. При температурі датчика  $T_d = 250$  K і тривалому часі експозиції інтенсивність світіння люмінесцентного датчика за рахунок рекомбінації атомів є визначальною. Зразок люмінесцує з інтенсивністю  $I^e(t)$  (фіг. 1). У моменти часу  $t_1, t_2, \dots, t_i$  щільність потоку атомів змінювалася за рахунок відкриття реперного пучка з щільністю потоку атомів, що дорівнює  $j = 1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$  (дифузійне підведення атомів). При цьому на будь-якій ділянці кінетичної кривої виконується співвідношення  $\frac{I_x^e}{\Delta I^e} = 1,83$  (фіг. 1), що відповідає вихідній концентрації атомів водню у вимірювальному осередку, яка дорівнює:

$$n_x = 4 \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{I_x^e}{\Delta I^e} j = 1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3},$$

Використання способу визначення концентрацій атомів водню у газах дає можливість реєстрації наднизьких щільностей потоків (концентрацій) атомів та досягти підвищення надійності кількісних результатів (абсолютних значень концентрацій) і відтворюваності результатів вимірів.

Список використаних джерел.

1. Мясников И.Л. Полупроводниковые датчики для измерения концентрации атомарных газов / Мясников И.А. // Успехи химии. 1986. Т. 55. - С. 161-205.

2. Люминесцентный анализ / Под. ред. Константиновой-Шлезингер М.И. М.: ГИМФЛ, 1961, с. 178.

3. Люминесцентное детектирование атомарной компоненты низкотемпературной плазмы твердотельным образцом виллемита / Алешин СВ., Волощук С.А. Гранкін В.П., Кривохатько С.А. // Поверхность. Рентг. синхр. и нейтр. исслед., 2006. Вип.2. - С.93 -99.

4. Спосіб визначення концентрацій атомів водню у газах // Гранкін В.П., Волощук СО., Гранкін Д.В. / ГІУ на винахід N 101079 від 25-02-2013, бюлетень №4.

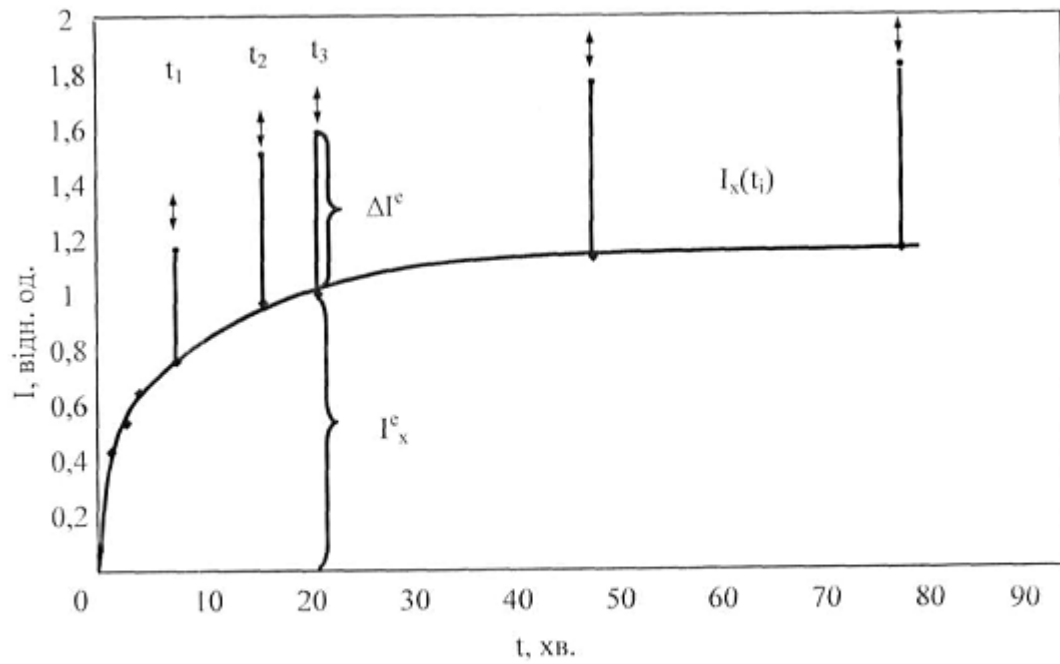
#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб визначення наднизьких концентрацій атомів водню у газах, якій включає попереднє опромінення ультрафіолетом неорганічного люмінофора, що розміщений у вимірювальному осередку, та короточасний вплив на неорганічний люмінофор реперним потоком атомів люмінесцентно-активного газу, що аналогічний по хімічному складу з досліджуванним газом і має еталонну концентрацію атомів, та розрахунок шуканої величини концентрації з урахуванням приросту інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції в момент відкриття потоку відповідно до співвідношення:

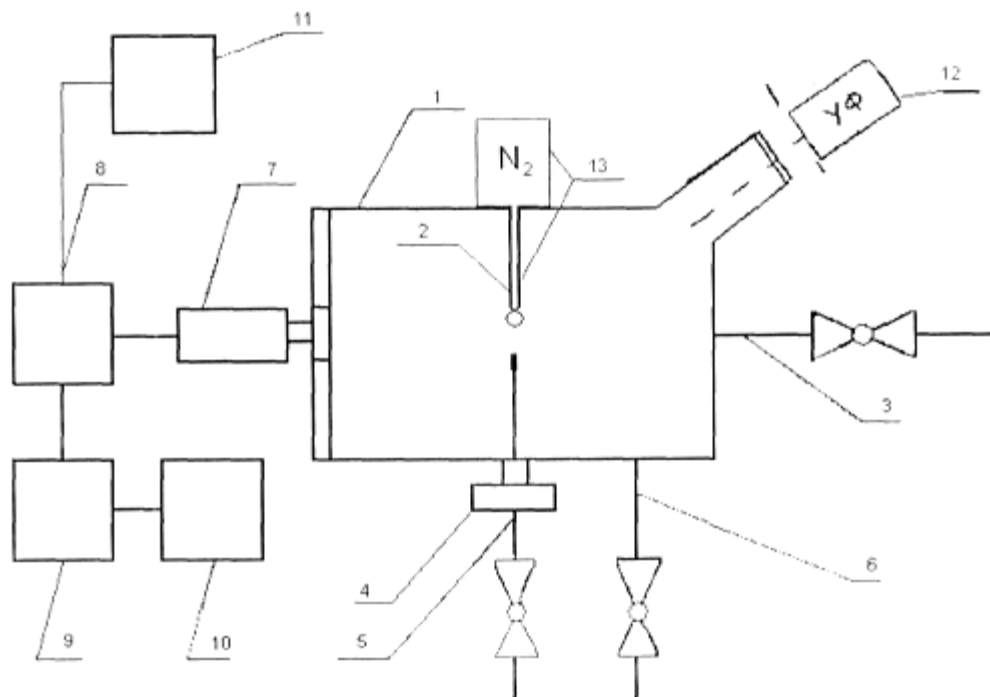
$$n_x = 4 \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{I_x^e}{\Delta I^e} j,$$

де  $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$  - середня швидкість теплового руху атомів досліджуваного газу,  $I_x^e$  - інтенсивність

світіння люмінофора, попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом до відкриття реперного пучка,  $j$  - щільність потоку атомів у реперному пучку,  $\Delta I^e$  - приріст інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції, люмінофора попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом, якій **відрізняється** тим, що попередньо та протягом всього вимірювання люмінофор охолоджують до температури  $T \leq 250$  K.



Фиг. 1



Фиг. 2

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601