

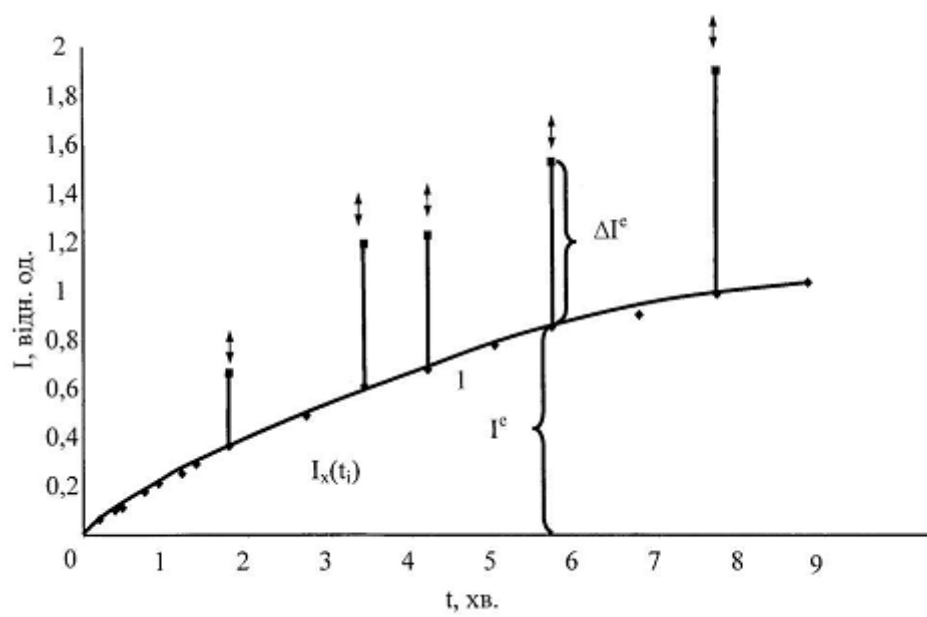
**УКРАЇНА****(19) UA****(11) 101079****(13) C2****(51) МПК****G01N 27/62** (2006.01)**G01N 21/76** (2006.01)

**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(21)** Номер заявки: **а 2011 08114****(22)** Дата подання заявки: **29.06.2011****(24)** Дата, з якої є чинними
права на винахід: **25.02.2013****(41)** Публікація відомостей
про заявку: **25.11.2011, Бюл.№ 22****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.02.2013, Бюл.№ 4****(72)** Винахідник(и):**Гранкін Віктор Павлович (UA),
Волощук Сергій Олексійович (UA),
Гранкін Деніс 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 61254 A; 17.11.2003
RU 2109270 C1; 20.04.1998
SU 1608516 A1; 23.11.1990
SU 1603257 A1; 30.10.1990
SU 647584; 15.02.1979****(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ АТОМІВ ВОДНЮ У ГАЗАХ****(57)** Реферат:

Винахід належить до техніки вимірювань із використанням оптичних методів аналізу, зокрема люмінесцентного аналізу. У способі визначення концентрації атомів водню у газах короткочасно впливають на неорганічний люмінофор, розміщений у вимірювальному осередку, який заповнений досліджуванним газом, реперним потоком атомів люмінесцентно-активного газу, що аналогічний по хімічному складу з досліджуванним газом. При цьому попередньо люмінофор опромінюють у смузі власного поглинання ультрафіолетом. А шукану концентрацію атомів водню розраховують з урахуванням приросту інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції в момент відкриття реперного потоку за відповідним співвідношенням. Спосіб забезпечує підвищення чутливості вимірювань, можливість реєстрації наднизьких концентрацій потоків атомів, що підвищує надійність вимірювань та розширює їх діапазон.

UA 101079 C2



Фиг. 1

Винахід належить до техніки вимірювань із використанням оптичних методів аналізу, зокрема методу люмінесцентного аналізу, який найбільш ефективно може бути використаний для визначення абсолютних значень концентрацій атомів водню та кисню в інертних і люмінесцентно-неактивних газах.

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 [3,4], де значення отримують за допомогою відношення інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції датчика до інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції в момент відкриття реперного потоку.

Відомі способи, окрім [3,4], характеризуються тривалістю вимірів, крім того, необхідне застосування складного апаратурного оснащення, що ускладнює їхню 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 концентрацій, що потрібно реєструвати.

Відомим є люмінесцентний спосіб визначення вмісту атомів і молекул у газах [4], який засновано на явищі гетерогенної хемілюмінесценції. У цьому способі про кількість атомів і молекул, що містяться в досліджуваному об'ємі аналізованого газу, судять за аналізом інтенсивності світіння датчика - неорганічного люмінофора, поверхня якого вступає в реакцію з люмінесцентно-активними частинками. У відомому способі неорганічні люмінофори поміщають у вимірювальний осередок, заповнений досліджуваним газом та на короткий проміжок часу вводять і направляють на люмінофор реперний потік люмінесцентно-активного газу такого ж хімічного складу (з еталонною концентрацією атомів, якщо вимірюється концентрація атомів чи молекул у випадку визначення концентрації молекул у газі), а про шукану концентрацію атомів чи молекул у досліджуваному об'ємі судять за приростом інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції в момент відкриття реперного потоку, відповідно до співвідношення:

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

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}}$$

де v - середня швидкість теплового руху атомів досліджуваного газу, I_x - інтенсивність світіння люмінофора до відкриття реперного пучка, j - щільність потоку частинок у реперному пучку, ΔI - приріст інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції.

У відомому способі не забезпечується необхідний діапазон концентрацій, а саме в області низьких концентрацій, що потрібно реєструвати. Це істотно обмежує можливості використання методу.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб визначення концентрацій атомів водню у газах, в якому за рахунок уведення нової дії досягається підвищення на декілька порядків чутливості, що призводить до збільшення діапазону концентрацій атомів, що можливо реєструвати, та до підвищення надійності вимірювань.

Для вирішення поставленої задачі у способі визначення концентрації атомів водню у газах, що включає короткочасний вплив на неорганічний люмінофор, розміщений у вимірювальному осередку, який заповнений досліджуваним газом, реперним потоком атомів люмінесцентно-активного газу, що аналогічний по хімічному складу з досліджуваним газом, згідно з винаходом, попередньо люмінофор опромінюють у смугі власного поглинання ультрафіолетом, а шукану концентрацію атомів водню n_x розраховують з урахуванням приросту інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції в момент відкриття реперного потоку за співвідношенням:

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

де

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} - \text{середня швидкість теплового руху атомів досліджуваного газу,}$$

I_x^e - інтенсивність світіння люмінофора, попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом, до відкриття реперного потоку,
 5 j - щільність потоку атомів у реперному пучку,

ΔI^e - приріст інтенсивності гетерогенної хемілумінесценції люмінофора, попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом.

Суть винаходу пояснюється кресленнями, де на фіг. 1 - залежність від часу інтенсивності люмінесцентного світіння при $T=295K$ зразка ZnS , попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом, для заселення центрів захвату носіями заряду 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 4 з модулятором 5 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, самописець 11, за допомогою якого можна здійснювати контрольний запис кінетичної кривої люмінесценції; попереднє фотозбудження люмінофора у смузі власного поглинання ультрафіолетом здійснюється за допомогою ртутної лампи 12.

Попереднє опромінення люмінофора у смузі власного поглинання ультрафіолетом забезпечує зростання виходу квантів η^e у порівнянні із виходом квантів η неопроміненого зразка ($I_x^e \sim \eta^e, I_x \sim \eta$), а відповідно й інтенсивності люмінесцентного світіння I_x^e на 1 та величини більше порядку порівняно із I_x , що дає можливість реєстрації наднизьких щільностей потоків (концентрацій) атомів, досягти підвищення надійності кількісних результатів (абсолютних значень концентрацій) і відтворюваності результатів вимірів. Це обумовлено висвітленням електронів з електронних пасток за рахунок реакції. Щільність потоку j і час експозиції Δt 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 Δt повинні задовольняти виразу:

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

де $n_0 \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ - концентрація центрів захвату, γ - коефіцієнт рекомбінації.

Визначення абсолютного значення концентрації люмінесцентно-активних частинок у вимірювальному об'ємі досягається шляхом виміру приросту інтенсивності ΔI^e після відкриття реперного потоку атомів такого ж хімічного складу (з відомою концентрацією атомів) на короткий проміжок часу Δt (до 3 сек).

Експеримент по визначенню концентрації атомарного водню $T=295K$ (фіг. 1). У момент, наприклад, t_1 , коли інтенсивність світіння дорівнювала $I_x^e = 0,36$ відн. од., був відкритий на час

45 $\Delta t = 2 \text{ сек}$ реперний потік атомів водню щільністю $\Delta j = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$; при цьому

інтенсивність люмінесценції збільшилася на $\Delta I^e = 0,31$ 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:

$$n_x = 4 \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{I_x^e}{\Delta I^e} j = 1,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}.$$

Момент часу початку вимірів t_1 може бути вибраний довільним чином, 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 перерізу 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 і 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 ν_1 центрів світіння в люмінофорі: $\nu_1 \cong 10^8 \text{ с}^{-1}$ (для дозволених дипольних переходів у центрі світіння), що відповідає $n_{\text{max}} \leq 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Нижча межа обмежена чутливістю фотореєструючої апаратури, що використовується, для якої цілком доступні виміри інтенсивності світіння на рівні $I \leq 10^4 \div 10^5$ квантів/см²·с. Оскільки $I^e = \eta \cdot j \cdot \gamma$, де $\eta = 10^{-2} \div 10^{-3}$, $\gamma = 10^{-2} \div 10^{-3}$. Т.ч. одержуємо: $n_{\text{min}} = 10^2 \div 10^3$, на відміну від способу, пропонуваного в прототипі, що дозволяє визначати тиск від 10^{-11} Па до 10^6 Па , отримаємо поширення діапазону концентрацій атомів, що визначаються, до наднизьких значень $P_{\text{min}} = 10^{-12} \text{ Па}$.

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 ультрафіолетом за допомогою ртутної лампи 12. 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 5 по каналу 4 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 $n_x \sim \frac{I_x^e}{\Delta I^e}$ отримують за допомогою функціонального 9 і аналого-

цифрового 10 перетворювачів. Одночасно, за допомогою самописця 11 (чи запам'ятовуючого осцилографа) можна здійснювати контрольний запис кінетичної кривої загасання люмінесценції.

Приклади реалізації пропонуваного способу визначення концентрацій люмінесцентно-активних атомів:

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

В об'ємі, що містить АГС, знаходиться люмінесцентний датчик, виконаний з люмінофора ZnS. Здійснюється попереднє фотозбудження люмінофора у смузі власного поглинання ультрафіолетом. При температурі датчика $T_d = 295 \text{ K}$ і тривалому часі експозиції інтенсивність світіння люмінесцентного датчика за рахунок рекомбінації атомів є визначальною.

5 Зразок люмінесцює з інтенсивністю $I^e(t)$ (фіг.1). Максимальний внесок N_2 у загальну інтенсивність світіння визначається величиною I^e відн. од. при $t = 0$. Цей внесок завжди може бути зменшений до необхідного значення зниженням температури зразка. У моменти часу t_1, t_2, t_3 щільність потоку атомів змінювалася за рахунок відкриття реперного пучка з щільністю потоку атомів, що дорівнює $j = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (дифузійне підведення атомів). При цьому на

10 будь-якій ділянці кінетичної кривої виконується співвідношення $\frac{I_x^e}{\Delta I^e} = 0,868$ (фіг.1), що відповідає вихідній концентрації атомів водню у вимірювальному осередку, яка дорівнює:

$$n_x = 4 \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{I_x^e}{\Delta I^e} j = 1,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}.$$

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.

Джерела інформації:

1. Мясников И.А. Полупроводниковые датчики для измерения концентрации атомарных газов / Мясников И.А. // Успехи химии.-1986. - Т.55. - С.161-205.
- 20 2. Люминесцентный анализ / Под. ред. Константиновой-Шлезингер М, И. - М.: ГИМФЛ, 1961. - С. 78.
3. Люминесцентное детектирование атомарной компоненты низкотемпературной плазмы твердотельным образцом виллемита / Алешин СВ., Волощук С.А., Гранкин В.П., Кривохатько С.А. // Поверхность. Рентг. синхр. и нейтр. исслед., 2006. Вип.2. - С.93-99.
- 25 4. Способ определения концентрации атомов и молекул в газах и устройство для его осуществления // Гранкин В.П., Тюрин Ю.И., Семкина Л.И. / RU, патент 2109270 на изобретение, кл. G01 N 21/76, 27/62, 1993.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

30 Спосіб визначення концентрації атомів водню у газах, що включає короткочасний вплив на неорганічний люмінофор, розміщений у вимірювальному осередку, який заповнений досліджуванним газом, реперним потоком атомів люмінесцентно-активного газу, що аналогічний по хімічному складу з досліджуванним газом, який **відрізняється** тим, що попередньо люмінофор опромінюють у смузі власного поглинання ультрафіолетом, а шукану концентрацію атомів водню n_x розраховують з урахуванням приросту інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції в момент відкриття реперного потоку за співвідношенням:

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

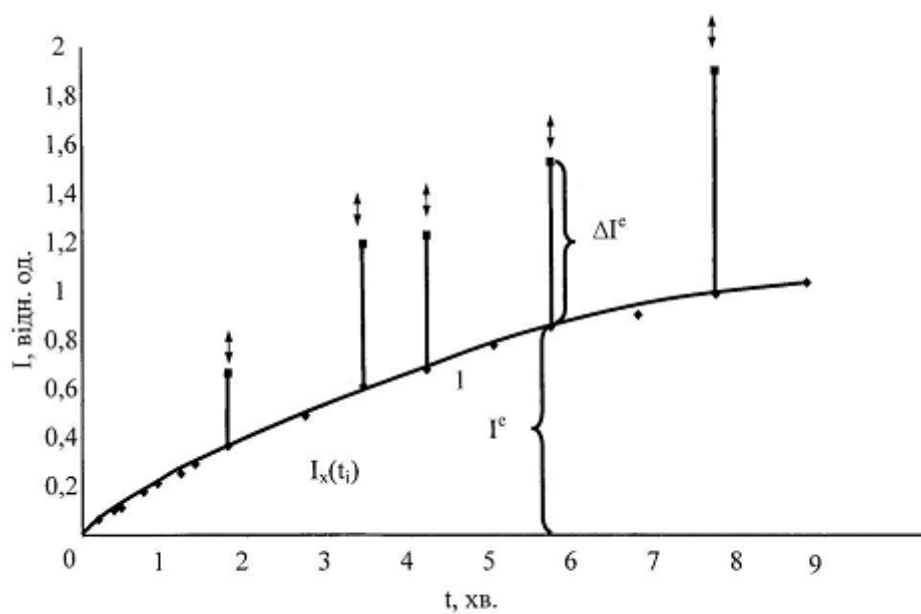
де

40 $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$ - середня швидкість теплового руху атомів досліджуваного газу,

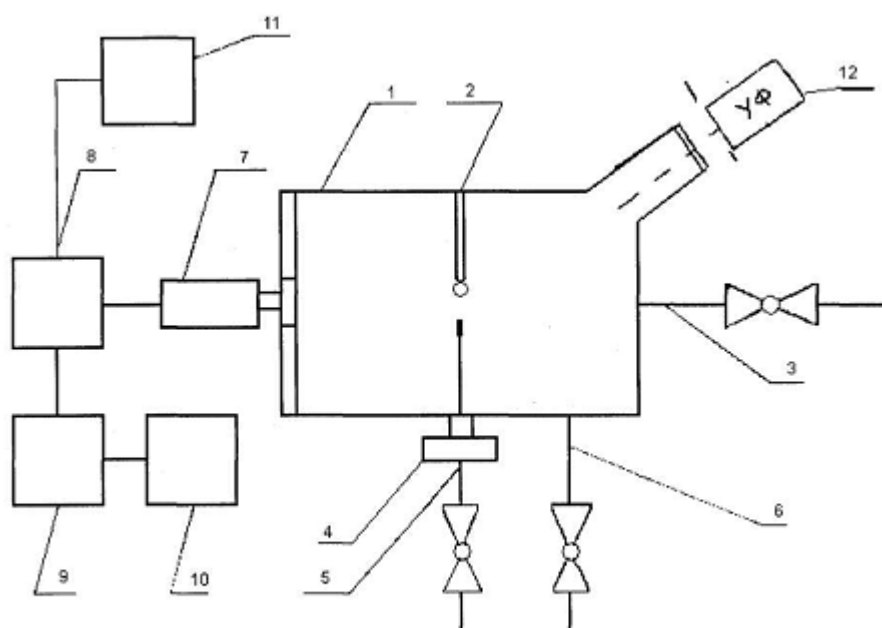
I_x^e - інтенсивність світіння люмінофора, попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом, до відкриття реперного потоку,

j - щільність потоку атомів у реперному пучку,

45 ΔI^e - приріст інтенсивності гетерогенної хемілюмінесценції люмінофора, попередньо опроміненого у смузі власного поглинання ультрафіолетом.



Фиг. 1



Фиг. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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

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