

<https://doi.org/10.31891/2219-9365-2024-77-25>

УДК 543.27; 533,2

ІВАСЕНКО Віталій

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<http://orcid.org/0000-0001-8318-7437>

e-mail: [ivasenko-vitaliy@ukr.net](mailto:ivasenko-vitaliy@ukr.net)

ПРИМІСЬКИЙ Ігор

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0000-0001-5157-4870>

e-mail: [autoeko@faust.net.ua](mailto:autoeko@faust.net.ua)

## ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕННИЙ ГАЗОАНАЛІЗАТОР ОКСИДІВ АЗОТУ У ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗАХ АВТОТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

Розглянуто проблему інструментального контролю відпрацьованих газів автомобіля. Одним з основних компонентів, що входять до складу відпрацьованих газів автомобіля і призводить до забруднювачем атмосфери є оксиди азоту. Згідно рекомендацій міжнародних (Правила ЄЕК ООН) і державного стандарту для вимірювання відпрацьованих газів автомобілів для вимірювання оксидів азоту ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_x$ ) використовується хемілюмінесцентний метод газового аналізу. Хемілюмінесцентний метод вимірювання концентрації оксидів азоту в відпрацьованих газах автотранспортних засобів полягає у вимірюванні фотоелектронним примножувачем інтенсивності хемілюмінесцентної реакції, де величина світлового потоку пропорційна концентрації оксиду азоту. Оскільки внаслідок старіння оптичних елементів схеми газоаналізатора збільшуються похибки вимірювання, за рахунок зміни коефіцієнта перетворення, то за мету роботи ставиться удосконалити хемілюмінесцентний метод вимірювань оксидів азоту ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_x$ ) у відпрацьованих газах автомобілів.

Ключові слова: газоаналізатор, оксид азоту, хемілюмінесцентний метод, реакційна камера, фотоелектронний примножувач, генератор озону, калібрування.

IVASENKO Vitalii, PRIMISKY Ihor

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

## CHEMILUMINESCENT GAS ANALYZER OF NITROGEN OXIDES IN EXHAUST GASES OF MOTOR VEHICLES

The problem of instrumental control of vehicle exhaust gases is considered. One of the main components that make up the car's exhaust gases and lead to atmospheric pollutants are nitrogen oxides. According to the recommendations of international (UN ECE Regulations) and the state standard for measuring exhaust gases of cars for measuring nitrogen oxides ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_x$ ), a chemiluminescent gas analysis method is used. The chemiluminescent method of measuring the concentration of nitrogen oxides in exhaust gases of motor vehicles consists in measuring the intensity of the chemiluminescent reaction with a photoelectron multiplier, where the value of the light flux is proportional to the concentration of nitrogen oxide. Since, due to the aging of the optical elements of the gas analyzer circuit, measurement errors increase due to a change in the conversion coefficient, the purpose of the work is to improve the chemiluminescent method of measuring nitrogen oxides ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_x$ ) in car exhaust gases.

Key words: gas analyzer, nitrogen oxide, chemiluminescent method, reaction chamber, photoelectronic multiplier, ozone generator, calibration.

### Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Контроль викидів автотранспортних засобів здійснюється відповідно до нормативів, до них належать: правила ЄЕК ООН, міжнародні нормативи ISO, директиви ЄС та нормативи Євро [1]. Зокрема в Україні, вимірювання оксидів азоту у відпрацьованих газах автомобілів здійснюється відповідно ДСТУ ISO 3929:2019 [2]. Хемілюмінесцентна реакція  $NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + h\nu$  відбувається в інфрачервоній частині спектру та характеризується інтенсивністю світлового потоку, що утворюється при взаємодії оксиду азоту, який вимірюється, з озonom, що генеруються генератором озону [3,4]. Основними недоліками хемілюмінесцентного методу є нестабільність, зміна коефіцієнта перетворення газоаналізатора внаслідок старіння і втрати чутливості фотоелектронного примножувача. З часом відбувається зміна коефіцієнта перетворення хемілюмінесцентної реакції і відповідно збільшення похибки вимірювань. Домий спосіб хемілюмінесцентного аналізу газів в якому повітря, відпрацьований газ) де присутній оксид азоту, в реакційній камері взаємодіє з озonom з генератору озону [5]. В реакційній камері внаслідок реакції оксиду азоту з озonom, виникає хемілюмінесцентне випромінювання, інтенсивність якого пропорційна концентрації оксиду азоту. Рівень випромінювання фіксується фотоелектронним примножувачем, і далі обробляється електронною схемою. Основним недоліком відомих способів є нестабільність функції перетворення газоаналізатора в цілому внаслідок старіння оптичних елементів схеми, втрати чутливості фотоелектронного примножувача, нестабільності генератору озону, що в кінцевому рахунку приводить до збільшення похибки вимірювання.

### Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Для зменшення похибки вимірювань внаслідок старіння оптичних елементів схеми газоаналізатора пропонується в реакційній камері газоаналізатора розмістити світлодіод з довжиною хвилі рівною хемілюмінесцентному випромінюванню і фіксованим значенням інтенсивності світлового потоку  $F_0$ , який є еквівалентом відомої концентрації  $X_0$  оксиду азоту, що викликає аналогічний за інтенсивністю потік хемілюмінесцентного випромінювання.

### Виклад основного матеріалу

Суть вдосконалення хемілюмінесцентного методу пояснюється кресленням – функціональною схемою хемілюмінесцентного газоаналізатора

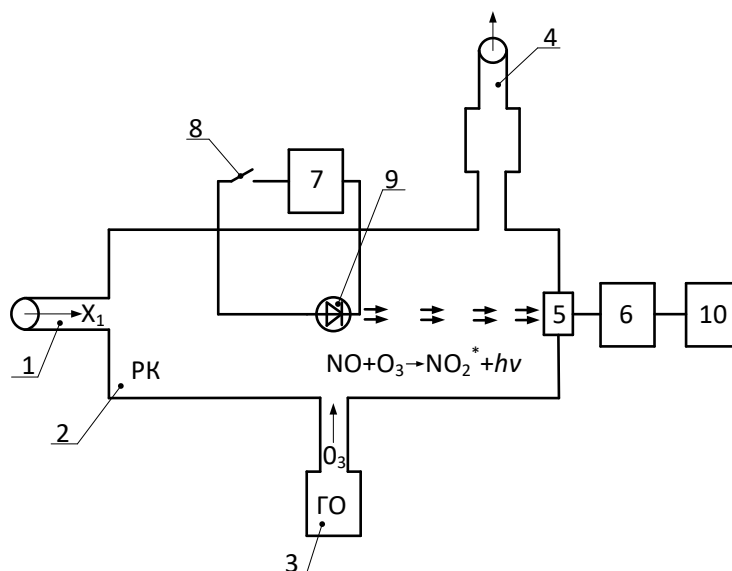


Рис.1. Функціональна схема хемілюмінесцентного газоаналізатора з калібрувальним світлодіодом

1 - вхідний газопровід; 2 - реакційна камера; 3 - генератор озону; 4 - збудник витрат (насос); 5 - фотоелектронний примножувач; 6 - обчислювальний пристрій; 7 - блок електричного живлення; 8 – комутатор перемикач; 9- світлодіод; 10 - цифрове індикаторне табло.

Хемілюмінесцентний метод газового аналізу побудований на відомій фізико-хімічній реакції взаємодії оксиду азоту схема (NO) і озону ( $O_3$ ) в замкненому об'ємі і виникненні при цьому потоку випромінювання в інфрачервоній частині спектру. Інтенсивність випромінювання  $F$ , при стабільній концентрації озону пропорційна концентрації оксиду азоту. Інтенсивність випромінювання за допомогою фотоелектронного примножувача перетворюється в електричну напругу, далі підсилюється обробляється і видається у вигляді або цифрового коду або аналогового сигналу. Для періодичної калібрування і перевірки метрологічних характеристик, (похибка вимірювань, швидкодія) хемілюмінесцентних газоаналізаторів використовуються дороговартісні повірочні (еталонні) газові суміші, що потребують балонів, відповідних навичок їх безпечної експлуатації, транспортування, зберігання.

Для зменшення похибки вимірювань в реакційній камері газоаналізатора розміщують і підключають до джерела живлення світлодіод з довжиною хвилею аналогічній хемілюмінесцентному випромінюванню і фіксованим значенням інтенсивності світлового потоку  $F_0$ , який є еквівалентом відомої концентрації  $X_0$  оксиду азоту, що викликає аналогічний за інтенсивністю потік хемілюмінесцентного випромінювання [6].

Тобто світлодіод використовують як додатковий метрологічний калібрувальний еталон, що зменшує похибку вимірювань. Саме вимірювання оксиду азоту в газовій пробі на об'єкті виконують в два такти.

В першому такті вимірювання газова проба (від димової труби промислового об'єкту, вихлопної труби автомобіля, атмосферне повітря) у якій присутній оксид азоту, через вхідний газопровід 1 надходить до реакційної камери 2. В реакційну камеру 2, також надходить озон від генератора озону 3. Надходження проби і озону до реакційної камери 2, забезпечує збудник витрат (насос) 4, який забезпечує розрідження в реакційній камері і виводить продукти реакції назовні. В результаті хемілюмінесцентної реакції в реакційній камері 2 утворюється хемілюмінесцентне випромінювання  $F_1$ , інтенсивність якого пропорційна концентрації  $X_1$  оксиду азоту в вхідній газовій пробі. Далі світловий інфрачервоний потік  $F_1$  в фотоелектричному примножувачу 5 перетворюється в електричну напругу  $U_1$ , яка фіксується в обчислювальному пристрою 6 у вигляді значення  $N_1$ .

Таким чином у першому такті вимірювань відбувся ланцюг перетворень:  $X_1 \rightarrow F_1 \rightarrow U_1 \rightarrow N_1$ . Концентрація оксиду азоту  $X_1$  викликала світловий потік  $F_1$ , останній перетворюється в фотоелектронному примножувачі 5 в електричний сигнал  $U_1$ , який в обчислювальному пристрої 6 трансформувався в результат вимірювання  $N_1$ , який виводиться на табло 10. В узагальненому вигляді результат вимірювання визначається формулою:

$$N_1 = K_1 \cdot X_1 \quad (1)$$

де  $X_1$  - концентрація оксиду азоту в газовій пробі,  $K_1$  – загальний коефіцієнт перетворення газоаналізатора в цілому.

За результатами першого такту в обчислювальному пристрої фіксується значення  $N_1 = K_1 \cdot X_1$ . Старіння фотоелектронного примножувача 5, зміни параметрів елементів і вузлів газоаналізатора під дією токсичних озону і оксиду азоту і зовнішніх чинників (температура, тиск, вологість, вібрація електромагнітні поля) приводить до нестабільності, відхилення від номінального значення коефіцієнта  $K_1$  і відповідно до появи додаткової похибки вимірювань. Для компенсації відхилення коефіцієнта  $K_1$  і ліквідації додаткової похибки вимірювань проводять другий такт вимірювань.

У другому такті вимірювань, не припиняючи подачу газової проби з концентрацією  $X_1$ , від блока електричного живлення 7, через перемикач-комутатор 8, на світлодіод 9, розміщений в реакційній камері 2 навпроти фотоелектронного примножувача 5, подається електрична напруга. При цьому технічні характеристики світлодіоду 9: довжина хвилі випромінювання, інтенсивність світлового потоку  $F_0$  попередньо визначені і є відомими і фіксованими. Також по градувальній характеристиці попередньо визначається, яка концентрація  $X_0$  оксиду азоту викликала б потік хемілюмінесцентного випромінювання рівний потоку від світлодіода 9. Довжина хвилі випромінювання, яке генерується світлодіодом 9, під дією електричної напруги від блока живлення 7, підібрана таким чином, щоб співпадати з довжиною випромінювання хемілюмінесцентної реакції в інфрачервоній частині спектру, що проходить в реакційній камері 2. Фактично потік  $F_0$  від світлодіода 9 є еквівалентом еталонної повірочної газової суміші оксиду азоту з концентрацією оксиду азоту  $X_0$  яка, б викликала інтенсивність хемілюмінесцентного випромінювання рівною потоку  $F_0$ . Таким чином, у другому вимірювальному такті в реакційній камері 2 утворюється сумарне випромінювання  $F_2$  від хемілюмінесцентної реакції  $F_1$  (у першому такті) і випромінювання  $F_0$  від світлодіоду 9:

$$F_2 = F_1 + F_0 \quad (2)$$

Фактично, потік  $F_0$  є еквівалентом еталонної повірочної газової суміші оксиду азоту з концентрацією оксиду азоту  $X_0$  яка, б викликала інтенсивність хемілюмінесцентного випромінювання рівною потоку  $F_0$ . Після ланцюга перетворень аналогічних вищезгаданим у другому такті в обчислювальному пристрої б фіксується результат:

$$N_2 = K_1 \cdot (X_1 + X_0) \quad (3)$$

За результатами двох тактів вимірювань в обчислювальному пристрої б пройде обчислення системи двох рівнянь:

$$\begin{cases} N_1 = K_1 \cdot X_1 \\ N_2 = K_1 \cdot (X_1 + X_0) \end{cases} \quad (4)$$

відносно концентрації  $X_1$ :

$$X_1 = \frac{N_1 \cdot X_0}{N_2 - N_1} \quad (5)$$

При визначенні концентрації  $X_1$  по формулі (5), коефіцієнт  $K_1$  відсутній, а отже і його відхилення від номінального значення внаслідок старіння фотоелектронного примножувача, або від впливу інших зовнішніх дестабілізуючих чинників на елементи і блоки газоаналізатора не впливає на точність вимірів, похибка зменшилась і буде стабільною і незмінною. Точність вимірювання оксиду азоту в хемілюмінесцентному газоаналізаторі забезпечує значення  $X_0$ , яке потрібно перевірити і відкалібрувати по повірочним сумішам на тривалий період один раз на два-три роки.

#### Висновки з даного дослідження і перспективи подальшого розвитку у даному напрямі

При здійсненні контролю за дотриманням встановлених нормативів проводять прямі вимірювання з застосуванням інструментальних методів контролю. Результат вимірювання має бути метрологічно забезпеченим, відповідно забезпечувати єдність та точність (невизначеність) вимірювань. Повірка є

важливою процедурою, що забезпечує точність вимірювання, дозволяє забезпечити правильну роботу приладу та мати впевненість у отриманих результатах вимірювання. Використання світлодіода з фіксованим значенням інтенсивності світлового потоку  $F_0$ , який є еквівалентом відомої концентрації  $X_0$  оксиду азоту, як додаткового метрологічного еталона, для калібрування приладу, дозволяє зменшити похибку вимірювань. Фактично похибка газоаналізатору визначається стабільністю генерування світлового потоку від світлодіода і досягає рівня 1-2%, і залежить від стабільності властивостей світлодіода.

### Література

1. Редзюк А.М. Перевірка технічного стану колісних транспортних засобів. Норми міжнародних договорів України та права Європейського Союзу (Текст) /А. М. Редзюк, В. Б. Агеєв, В.В. Мержиєвський та ін. – К.: ДП «Державтотранс-НДіпроект», 2008. – 536 с.
2. ДСТУ ISO 3929:2019 Дорожні транспортні засоби. Методи вимірювання газів під час огляду або технічного обслуговування (ISO 3929:2003, IDT). [діє від 01.09.2019] Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2019.-36с.
3. Приміський В.П. Методика проектування і дослідження хемілюмінесцентних газоаналізаторів / В.П. Приміський, В.М. Івасенко // Вост.-Европ. журн. передових технологій. - 2012. - № 2/6. –С. 9 – 12.
4. Михеева И.Л., Куринный В.К., Таякин В.Ю., Мазыра Л.Д. - Анализ измерительных схем автоматических хемилуминесцентных газоанализаторов оксидов азота и озона // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, Одесса .– 2004.– № 2.– С. 24–27 2004 р.
5. Приміський І.В. Нормування викидів відпрацьованих газів та перехід до стандартів Євро, Східно-Європейський журнал передових технологій. № 4(11), 70, 2014р., С.43-50
6. Приміський І.В. Спосіб вимірювання концентрації оксиду азоту хемілюмінесцентним методом. Патент на корисну модель, №152593, Бюл.№11 15.03.2023 р.

### References

1. Redziuk A.M. Perevirka tekhnichnoho stanu kolisnykh transportnykh zasobiv. Normy mizhnarodnykh dohovoriv Ukrainy ta prava Yevropeiskoho Soiuzu (Tekst) /A. M. Redziuk, V. B. Aheiev, V.V. Merzhyievskiyi ta in. – К.: DP «Derzhavtotrans-NDiproekt», 2008. – 536 s.
2. DSTU ISO 3929:2019 Dorozhni transportni zasoby. Metody vymiryuvannya haziv pid chas ohliadu abo tekhnichnoho obsluhovuvannya (ISO 3929:2003, IDT). [diie vid 01.09.2019] Kyiv: DP «UkrNDNTs», 2019.-36s.
3. Prymskiy V.P. Metodyka proektuvannya i doslidzhennia khemiliuminestsentnykh hazoanalizatoriv / V.P. Prymskiy, V.M. Ivashenko // Vost.-Evrop. zhurn. peredovykh tekhnolohiyi. - 2012. - № 2/6. –S. 9 – 12.
4. Mykheeva Y.L., Kurynnyi V.K., Taiakyn V.Iu., Mazyra L.D. - Analiz yzmyrnyelnykh skhem avtomatycheskykh khemiliumynestsentnykh hazoanalizatorov oksydov azota y ozona // Tekhnolohiya y konstruyrovanye v elektronnoi apparature, Odessa .– 2004.– № 2.– S. 24–27 2004 r.
5. Prymskiy I.V. Normuvannya vykydiv vidpratsovanykh haziv ta perekhid do standartiv Yevro, Skhidno-Yevropeiskiyi zhurnal peredovykh tekhnolohii. № 4(11), 70, 2014r., S.43-50
6. Prymskiy I.V. Sposib vymiryuvannya kontsentratsii oksydu azotu khemiliuminestsentnym metodom. Patent na korysnu model, №152593, Biul.№11 15.03.2023 r.