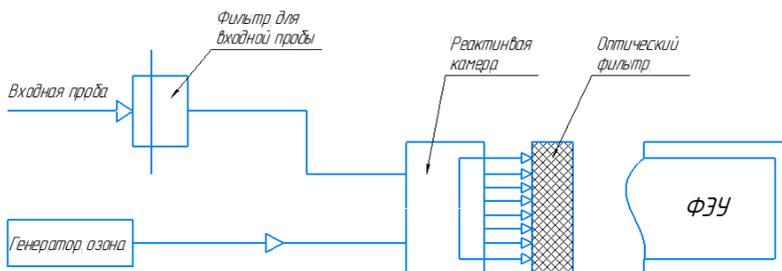


*А. И. Лаврин\**

## ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

С высокими темпами развития промышленности в мире у современного общества все чаще стала появляться востребованность в контроле газовых выбросов в атмосферу. Контролировать такие выбросы помогают газоанализаторы – высокоточные приборы, позволяющие проводить качественные и количественные составы газов. На сегодняшний день в мире существует большое количество таких приборов, которые различаются по способу действия, анализируемому газу и т.д. Один из наиболее широко распространенных видов газоанализаторов являются приборы, работающие по принципу химической люминесценции. Принцип действия таких приборов основан на регистрации свечения, возникающего в результате химической реакции анализируемого газа с реагентом, таким как озон ( $O_3$ ). На рисунке 1 представлена схема работы хемилюминесцентного газоанализатора оксида азота ( $NO$ ).



**Рис. 1. Схема работы хемилюминесцентного газоанализатора**

Входная проба анализируемого газа через фильтр поступает в реактивную камеру, находящуюся под низким давлением, где происходит ее смешение с озоном, в результате которого образуется газофазная люминесценция – нетепловое свечение. Световые потоки, образовавшиеся в камере, проходят через оптический фильтр, который пропускает световые волны на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) только такой

---

\* Работа выполнена под руководством кандидата технических наук, заведующего кафедрой «Компьютерно-интегрированные системы в машиностроении» ФГБОУ ВО «ТГТУ» С. В. Карпова.

длины волны, которая возникает в результате химической реакции анализируемого газа с реагентом.

Такие газоанализаторы применяются для высокоточного измерения концентраций оксидов азота, серы и других активных компонентов в выбросах технологических установок и атмосфере. Принцип работы основан на регистрации светового излучения, возникающего при химической реакции исследуемого газа с реагентом. Интенсивность хемилюминесценции прямо связана с количеством анализируемого вещества, поэтому конструкция реакционной камеры и стабильность оптического тракта определяют точность всего прибора.

Реактивная камера предназначена для обеспечения равномерного протекания реакции и стабильного распределения потока газовой смеси в зоне регистрации. В практике приборостроения использовались цилиндрические, конические, сферические и тороидальные камеры, однако сравнительные эксперименты показали, что наилучший результат достигается при сфероцилиндрической форме с плавными переходами между участками. Такая геометрия обеспечивает равномерное распределение скоростей и отсутствие застойных зон, где возможно неполное протекание реакции или локальное переизлучение света [1].

Моделирование потока в программных комплексах CFD показало, что при радиусе кривизны переходов не менее 15 мм и длине активной зоны около 50 мм турбулентность снижается на 25...30%, а уровень оптических шумов уменьшается на 10...12%. В результате повышается повторяемость измерений и снижается чувствительность прибора к изменению скорости подачи газа. Для снижения влияния внешних вибраций корпус камеры выполняется из алюминиевого сплава или нержавеющей стали с внутренним демпфированием.

Внутренняя поверхность камеры должна обладать высокой химической инертностью, термостойкостью и отражательной способностью. Эти требования обусловлены тем, что значительная часть излучения многократно отражается перед регистрацией. Наиболее подходящими считаются покрытия из алюминия или серебра, нанесенные вакуумным напылением с последующей пассивацией. Тонкий слой оксида (толщиной порядка 30...50 нм) предотвращает коррозию и сохраняет зеркальную отражательную способность до 90%. В качестве альтернативы используют кварцевое или фторопластовое покрытие, обладающее низкой химической активностью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред [1].

Практика показала, что использование анодированных алюминиевых поверхностей снижает чувствительность прибора из-за сорбции влагосодержащих молекул на микропористом анодном слое. Поэтому предпочтительно химическое полирование и пассивирование

зеркальных поверхностей, обеспечивающее их чистоту и стабильность при длительной эксплуатации.

Одним из дополнительных факторов точности является поддержание стабильной температуры реакционной камеры. Небольшие температурные колебания ( $\pm 1$  °C) могут изменять интенсивность свечения до 5%. Для компенсации этого эффекта камера снабжается термостабилизирующим контуром на основе Пельтье-элемента и датчика обратной связи. Корпус выполняется из алюминиевого сплава с высокой теплопроводностью, обеспечивающей равномерное распределение температуры. Это решение особенно важно при длительных измерениях в переменных климатических условиях.

Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) преобразует световой сигнал в электрический. Его высокая чувствительность требует надежной защиты от электромагнитных наводок и статических разрядов. Нарушение экранирования приводит к появлению шумов и ложных всплесков сигнала. Эффективная защита достигается размещением ФЭУ в герметичном кожухе из магнитомягкого материала – пермаллоя или мю-металла. Многослойная структура экрана, включающая медный слой, позволяет одновременно экранировать электрические и магнитные поля [3].

Для подавления высокочастотных помех в цепях питания ФЭУ применяются фильтры низких частот, а вводы кабелей выполняются через ферритовые втулки. Корпус заземляется в одной точке, что предотвращает образование паразитных токов. Конструкция кожуха предусматривает лабиринтные уплотнения на стыках, исключающие прямое прохождение электромагнитного излучения.

Испытания опытного образца модернизированного газоанализатора показали, что применение сфероцилиндрической камеры с зеркальным покрытием и термостабилизацией позволило повысить чувствительность прибора на 18%, а воспроизводимость результатов – на 12%. Экранирование ФЭУ уменьшило уровень фоновых шумов в среднем на 40%. Совокупно это обеспечило повышение точности измерений концентраций оксидов азота до 2...3%, что превышает показатели традиционных конструкций [4].

Повышение точности хемилюминесцентных газоанализаторов достигается оптимизацией геометрии реактивной камеры, выбором инертных и отражающих покрытий, внедрением системы термостабилизации и эффективным экранированием ФЭУ. Комплексное применение указанных решений обеспечивает улучшение метрологических характеристик без значительного усложнения конструкции и увеличения себестоимости прибора.

## Список литературы

1. Modification of a commerical NO<sub>x</sub> detector for high sensitivity / A. C. Delany, R. R. Dickerson, F. L. Melchior, A. F. Wartburg // Rev. Sci. Instrum. – 1 December 1982. – No. 53(12). – P. 1899 – 1902. – URL : <https://doi.org/10.1063/1.1136901>
2. Пат. № 2290721 С2 Российская Федерация, МПК H01L 31/06, G01T 1/24, H01L 27/144. Кремниевый фотоэлектронный умножитель (варианты) и ячейка для кремниевого фотоэлектронного умножителя / Долгошеин Б. А., Попова Е. В., Клемин С. Н., Филатов Л. А. ; № 2004113616/28 ; заявл. 05.05.2004 ; опубл. 27.12.2006.
3. Орехов, М. С. Применение тестовых методов повышения точности измерений промышленных автоматических газоанализаторов сигнализаторов / М. С. Орехов, А. Г. Шумихин // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2009. – URL : [https:// cyberleninka.ru/article/n/primeneniye-testovykh-metodov-povysheniya-tochnosti-izmereniy-promyshlennyh-avtomaticheskikh-gazoanalizatorov-signalizatorov](https://cyberleninka.ru/article/n/primeneniye-testovykh-metodov-povysheniya-tochnosti-izmereniy-promyshlennyh-avtomaticheskikh-gazoanalizatorov-signalizatorov) (дата обращения: 14.10.2025).

*Кафедра «Компьютерно-интегрированные системы  
в машиностроении» ФГБОУ ВО «ТГТУ»*

**УДК 620.3**

телях, что приводит к снижению положительного эффекта от использования этих материалов в качестве наполнителей композитов, а иногда даже к снижению полезных свойств. В случае углеродных нанотрубок (УНТ) диспергирование в различных средах дополнительно затруднено из-за химической инертности поверхности этих частиц.

Для усиления взаимодействия УНМ с полимерами и растворителями и более равномерного распределения в объеме композитов применяются различные способы функционализации [1], под которыми подразумевают формирование на поверхности наночастиц функциональных групп различной природы или ее покрытие модифицирующими слоями поверхностно-активных или других веществ.

Первым этапом ковалентной функционализации УНМ, как правило, является окисление [2], способствующее формированию кислородсодержащих групп (карбоксильных, лактонных, кетонных, фенольных и др.). Как правило, это способствует усилению взаимодействия нанотрубок или других подобных материалов с полярными средами. В частности, окисленные УНТ образуют довольно устойчивые коллоидные растворы в водных и спиртовых средах, а также хорошо распределяются в полярных полимерах, например в эпоксидной смоле.

При этом в неполярных средах, которые, как известно, являются основой смазочных композитов, окисленные УНТ интенсивно агрегируют. То же самое можно сказать и о графеновых нанопластинках (ГНП), полученных посредством химической эксфолиации и уже изначально характеризующихся значительным содержанием кислорода.

Для того, чтобы решить эту проблему, необходимо подвергнуть окисленный наноматериал вторичным превращениям в целях формирования функциональных групп, обеспечивающих взаимодействие с неполярными средами. Чаще всего к УНМ стремятся «пришить» алкильные группы посредством этерификации или амидирования карбоксильных групп. Многочисленные предлагаемые в литературе методы алкилирования УНМ довольно сложны в реализации, являются многостадийными, требуют применения дорогостоящих и(или) токсичных реагентов, а также специфического оборудования. В связи с этим масштабирование таких способов становится практически нереальным. Целью настоящего исследования явилась разработка простого метода получения олеофильных наполнителей композиционных материалов из окисленных УНТ и полученных посредством химической эксфолиации ГНП. Следует отметить, что исходные материалы (ГНП и окисленные УНТ) являются массово производимыми продуктами. Обычно их получают в виде пасты, при высушивании которой перед вторичным превращением происходит практически необратимая агломерация

материала. Предлагаемый нами способ не требует высушивания пасты, при его реализации происходит перевод углеродного материала из гидрофильного в олеофильное состояние, а вода удаляется в результате осуществления процесса при температуре выше 120 °С. Основа данного подхода была изложена в патенте [3], где предлагается способ получения маслорастворимых углеродных точек. В нашем исследовании мы апробировали способ перевода окисленных УНТ и ГНП в форму, способную равномерно распределяться в толуоле, ксилоле, керосине и вазелине.

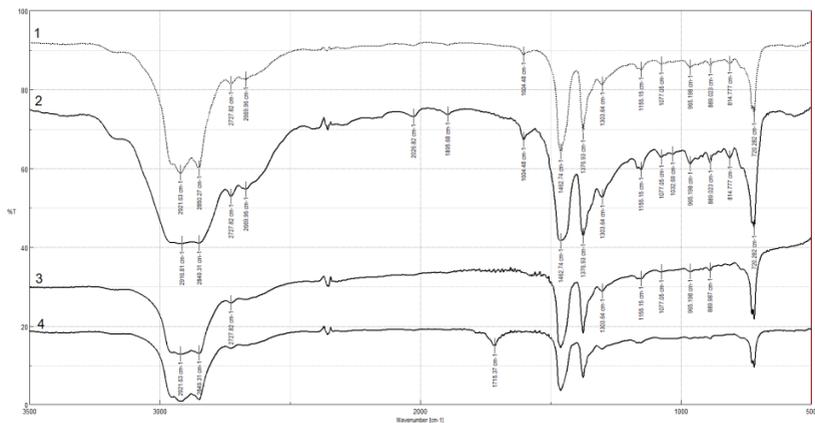
Объектом исследования являлись углеродные нанотрубки типа «Таунит-М» диаметром 8...15 нм, длиной  $\geq 2$  мкм, характеризующиеся цилиндрической формой графеновых слоев. Окисление УНТ проводили посредством кипячения в азотной кислоте квалификации «х.ч.» в течение 5 ч, после чего материал отмывали на фильтре дистиллированной водой до нейтрального pH фильтрата (контроль по лакмусовой бумаге). Таким образом, была получена водная паста, содержащая 5 масс. % окисленных УНТ.

Также в качестве объекта исследования использовались малослойные графеновые пластинки толщиной 6...8 нм, полученные окислительным интеркалированием расширенного графита с последующей ультразвуковой обработкой, содержащие 10 масс. % элементарного кислорода. Материал представляет собой водную пасту, в которой содержится 9 масс. % ГНП.

Функционализация окисленных УНТ и ГНП по предлагаемому нами способу включала: 1) взятие навески пасты, содержащей необходимое количество УНМ; 2) совмещение пасты УНМ с неводным агентом (вазелин, керосин, ксилол); 3) введение в полученную смесь октадециламина (в массовом соотношении 1:0,75); 4) нагревание смеси при перемешивании при температуре выше 130 °С в течение 5 ч.

Исходные материалы и экспериментальные образцы функционализированных УНМ исследовались комплексом методов физико-химического анализа.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировались на приборе DXR Raman Microscope Thermo Scientific при длине волны возбуждающего лазера 532 нм. Они имеют вид, характерный для углеродных материалов. На них присутствуют пики D и G. После окисления относительная интенсивность пика D на спектре КР увеличилась из-за того, что сформировавшиеся кислородсодержащие группы по сути представляют собой дефекты графеновых слоев. После модифицирования октадециламином качественных изменений общего вида спектров КР УНТ и ГНП не произошло.



**Рис. 1. ИК-спектры чистого вазелина (1) и вазелиновых дисперсий, содержащих 1 масс. % окисленных УНТ (2), функционализированных октадециламином УНТ (3), функционализированных октадециламином ГНП (4)**

На приборе Jasco FT/IR 6700 были сняты ИК-спектры дисперсий различных образцов в вазелине (рис. 1), которые позволяют судить об эффективности взаимодействия кислородсодержащих групп УНМ с октадециламином. Наиболее интенсивными во всех случаях являются пики, характерные для вазелина, который из всех компонентов дисперсии наиболее оптически активен в ИК-диапазоне. При введении окисленных УНТ наблюдается уширение полосы в области  $2800 \dots 2900 \text{ см}^{-1}$ , что обусловлено снижением прозрачности образца. Более интенсивным становится пик при  $1604 \text{ см}^{-1}$ , который обычно объясняют наличием связей  $\text{C}=\text{O}$  в карбоксилированных УНТ. После взаимодействия с октадециламином этот пик на ИК-спектре пропадает, что может являться доказательством эффективной функционализации. Также этот пик отсутствует на ИК-спектре ГНП после взаимодействия с октадециламином.

Благодаря реализации предлагаемого способа функционализации УНТ и ГНП приобретают способность эффективно диспергироваться в неполярных растворителях, что было доказано на примере ксилольных, толуольных, керосиновых и вазелиновых дисперсий, сохраняющих агрегативную устойчивость в течение более 1 месяца.

В настоящее время идут трибологические испытания вазелиновых композиций, содержащих от 0,1 до 1,0 масс. % УНМ в различных формах на машине трения МТУ-01, определяются зависимости коэффициента трения от нагрузки. По предварительным данным, функционализи-

рованные УНМ имеют перспективы применения в качестве присадок в смазочных композитах, обладающих улучшенными антифрикционными свойствами.

### Список литературы

1. Дьячкова, Т. П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев – М. : Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.

2. Features of oxidative functionalization of multiwalled carbon nanotubes / T. P. Dyachkova, E. N. Tugolukov, E. A. Burakova, et al. // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2021. – V. 6, No. 2. – P. 91 – 100.

3. Пат. № 2711490 С1 Российская Федерация, МПК С01В 32/192, В82У 40/00. Способ получения графена, растворимого в неполярных растворителях / Ткачев А. Г., Мележик А. В., Осипов А. А. и др. ; № 2019101783 ; заявл. 23.01.2019 ; опубл. 17.01.2020 ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»).

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопроductов»  
ФГБОУ ВО «ТГТУ»*