

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2022 520**
(22) Paraiškos padavimo data: **2022-05-13**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2023-11-27**
(45) Patento paskelbimo data: **2023-12-27**

(73) Patento savininkas:
Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT
(72) Išradėjas:
Vidmantas REMEIKIS, LT
Artūras PLUKIS, LT
Rita PLUKIENĖ, LT
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, 8, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

LT 7040 B

(54) Pavadinimas:
Optinis CO₂ koncentracijos matuoklis dujų absorbcijos pagrindu

(57) Referatas:

Išradimas priklauso optiškai nustatomų dujų koncentracijos matavimo prietaisams ir skirtas CO₂ koncentracijai įvertinimui visur, kur svarbu nustatyti CO₂ koncentraciją ypač plačiose ribose nuo 1 ppm iki 10⁶ ppm. CO₂ koncentracijos matuoklis, turintis 3 optiškai efektyvius detektorius, dirbančius infraraudonų 3,4–4,0 μm, 4,2–4,35 μm, 4,35–4,45 μm bangų ilgių ruožuose atitinkamai, iš kurių vienas jautrus izotopiniam ¹³CO₂ sugerties spektrui (4,35–4,45 μm), skirtas patikimai matuoti CO₂ koncentraciją 500–10⁶ ppm diapazone. Natūraliame CO₂ dujų mišinyje ¹³C izotopo yra 100 kartų mažiau nei ¹²C, todėl esant 2–500 ppm koncentracijoms matavimai vykdomi pasitelkiant įprastą ¹²CO₂ detektorių (4,2–4,35 μm ruože), o padidėjus koncentracijom (500–10⁶ ppm), kai ¹²CO₂ detektoriaus signalas tampa netiesinis dėl Beer-Lambert'o dėsnio arba įsisotina, matavimai dėl išaugusio rotovibracinių virpesių intensyvumo realizuojami pasitelkiant ¹³CO₂ izotopologą. Prietaiso analizatoriuje skaitmeninio valdymo bloko laikinis algoritmas užtikrina automatinį CO₂ koncentracijų matavimą visam plačiam diapazone nuo 1 ppm iki 10⁶ ppm išlaikant signalo tiesiškumą. Tokiu būdu matuoklyje išplečiamas CO₂ koncentracijos matavimo diapazonas pasinaudojant sugertimi infraraudonajame sugerties spektro diapazone atskirais CO₂ izotopologais, naudojant tą patį nekoherentinės spinduliuotės šaltinį.

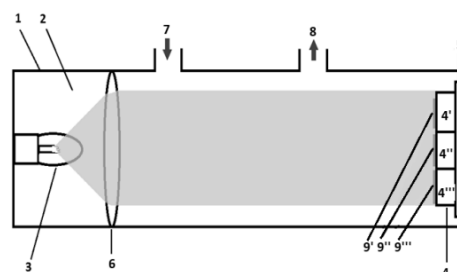


Fig.1

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas priklauso optiškai nustatomų dujų koncentracijos matavimo prietaisams ir skirtas CO₂ koncentracijos įvertinimui ypač plačiose koncentracijų ribose. Išradimas yra susijęs su įrenginiais, kurių pagalba vertinamos optiškai nustatomų dujų koncentracijos ir jie gali būti panaudoti tiek teršalų/atliekų charakterizavimo srityje tiek kaip savarankiški (CO₂ koncentracijos patalpos oro kontrolei) prietaisai, tiek kaip pagalbiniai – CO₂ koncentracijos matavimo mazgai – integruoti kitų įrenginių konstrukcijoje pvz. prie masių spektrometrų, suminės anglies analizatorių ar radioanglies savitojo aktyvumo nustatymo įrenginyje, kur iš degintuvo išeinančių CO₂ dujų koncentracija yra didelė (<10³ ppm).

TECHNIKOS LYGIS

Optiniai dujų absorbcijos matuokliai nustato dujinės analizės koncentraciją dujų mėginyje, matuodami šviesos, praeinančios per dujų mėginį, sugertį dėl absorbcijos pagal dominančią analizę. Daugelis tokių matuoklių naudoja šviesos šaltinius infraraudonųjų spindulių srityje (0,8 iki 40 μm), kur tokios dujos kaip anglies dioksidas, anglies monoksidas ir metanas turi absorbcijos linijas (CO₂ sugerčiai įvertinti pasirinktos natūraliai egzistuojančių izotopų (98,89 % ¹²C ir 1,11 % ¹³C) sugerties linijos – ¹²C 4,2–4,35 μm, ¹³C 4,35–4,45 μm ruožuose atitinkamai). Natūraliame CO₂ dujų mišinyje ¹³C izotopo yra 100 kartų mažiau, todėl paprastai matavimai vykdomi pasitelkiant ¹²C izotopo rotacinius-vibracinius sugerties spektrus, tačiau esant 100 kartų padidintoms koncentracijoms matavimai gali būti realizuojami pasitelkiant ¹³C izotopą.

Reikiamo bangos ilgio šviesos šaltinis gali būti bet koks plačiajuostis šviesos šaltinis: kaitrinė lemputė, fluorescencinė lempa, didelio intensyvumo išlydžio lempa arba plazminis šaltinis, bet koks koherentinis kietakūnis šviesos šaltinis (šviesos diodas) - šviestukas (3500–4500 nm bangos ilgių ruože).

Infraraudonųjų spindulių (IRS) matuokliuose plataus bangos ilgio diapazono šviesa sugerama dujų mėginyje ir matuojamas praeinančios šviesos intensyvumas pasirinkto bangos ilgio diapazone, į kurią įeina viena ar daugiau dominančios analizės absorbcijos linijų. Matavimas vyksta paprastai naudojant tam tikrų dažnių juostos filtrą ir šviesai jautrų detektorį, pvz.: fotodiodą.

Analizuojamų dujų koncentracija nustatoma pagal Beer-Lambert'o dėsnį:

$$I = I_0 \exp(-\alpha lc) \quad (1)$$

čia I_0 pradinis šviesos intensyvumas, I - šviesos kelio ilgis (atstumas, kurį šviesa praeina per medžiagą nuo šaltinio iki detektoriaus), c yra analitės (CO_2) koncentracija dujose, o α yra medžiagos absorbcijos koeficientas. Kai αl mažas dydis (1) aproksimuojama tiesiškai:

$$I = I_0(1 - \alpha lc) \quad (2)$$

Beer-Lambert dėsnis taikomas monochromatinei spinduliuotei, o atitinkamą polichromatinės šviesos santykį galima nustatyti susumavus/suintegravus skirtingų bangų intensyvumus. Šviesos nueitas kelias gali priklausyti nuo matuoklio geometrijos, į tai reikia atsižvelgti taikant Beer-Lambert'o dėsnį, bei pakoreguoti pagal empirinius matavimus.

Paprastai zonduojami keli šaltinio šviesos bangos ilgiai – 4,2–4,45 μm sugeriamas matuojamoje analitėje, 3,4–4,0 μm nesugeriamas – jis veikia, kaip atraminis signalas.

EP1972923A2 aprašytas optinis dujų absorbcijos matuoklis gali naudoti vieną detektorių, kuris matuoja dviejuose bangos ilgių diapazonuose, naudojant kintamo bangos ilgio *Fabry-Perot* interferometrą, arba naudojant skirtingo bangos ilgio filtrus turinčius du detektorius matavimo ir atraminiam signalams registruoti.

Artimiausias pagal techninę paskirtį yra optinis dujų absorbcijos matuoklis, aprašytas straipsnyje *Jane Hodgkinson, Richard Smith, Wah On Ho, John R. Saffell, Ralph P. Tatam, Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2 μm in a compact and optically efficient sensor, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 186, September 2013, Pages 580-588, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.006>.*

Žinomas matuoklis pasižymi detektavimo riba nuo 1 ppm CO_2 dujoms, matuojant trumpą laiką (~100 s, matuojant ilgiau dėl triukšmo/signalų santykio detektuojamos koncentracijos nuo 10 ppm), o prietaiso triukšmo lygis (triukšmo lygiavertė absorbcija) yra 3×10^{-5} . 20 mm diametro ir 15,5 mm aukščio optinis dujų absorbcijos matuoklis turi korpusą ir darbinę kamerą su vidine sienele ir kiauryme korpuse, per kurią dujų mėginys patenka į kamerą, taip pat turi šviesos šaltinį (kuris

gali būti kaitrinė lemputė, šviesos diodas, fluorescencinė lempa, didelio intensyvumo išlydžio lempa), veidrodžius, detektoriaus valdymo bloką, bei neaušinamą detektorių (piroelektrinį arba šiluminį), kuris matuoja šviesos intensyvumą. Visa konstrukcija sukonstruota taip, kad šaltinio šviesa prasiskverbtų per dujų mėginį ir atsispindėjusi bent viename iš veidrodžių išdėstytų aplink detektorių patektų ant jautraus detektoriaus paviršiaus. Tokiame standartizuoto dydžio jutiklyje, fokusuojant veidrodžiais maksimaliai padidinamas šviesos kelias analizuojamose dujose iki 32 mm (vidutinis efektyvus kelio ilgis), tuo pačiu padidinamas matavimo tikslumas ir jautrumas, bet paliekama pakankamai didelė jutiklio tolerancija gamybos trūkumams ir naudojamos šviesos intensyvumo, spektrinių savybių ir (arba) šviesos kelio pokyčiams. Kuo didesnis sugeriamos šviesos kelio ilgis analizuojamose dujose – tuo mažesnes koncentracijas galima užregistruoti, tačiau daugeliu atveju yra pageidaujama, kad CO₂ jutikliai dirbtų plačiame dinaminame diapozone siekiant išmatuoti iki 100 % (kontroliuojamų procesų matavimams). Šis optinis dujų absorbcijos matuoklis matuoja CO₂ koncentraciją pagal ¹²C 4,2 μm bangos ilgio intensyvumą 10–100ppm diapazone, kai matavimo trukmė daugiau nei 100 s.

Žinomas įrenginys turi šiuos trūkumus:

- Netiesiškumai sekantys iš Beer-Lambert'o dėsnio (1) apriboja didelių koncentracijų matavimus dėl triukšmų bei signalo įsotinimo detektoriuje. Kuo didesnė koncentracija arba ilgesnis šviesos kelias prietaise, tuo greičiau pasiekama sotis ir neįmanoma užregistruoti didelių CO₂ koncentracijų. Netiesiškumas yra pagrindinis tokio detektoriaus trūkumas.

- esant didelei <500 ppm CO₂ dujų koncentracijai toks detektorius labai greitai įsisotina – gaunamas perstiprintas signalas – neišmatuojamas impulso amplitudės aukštis;

- tam, kad tiksliai išmatuoti <500 ppm CO₂ dujų koncentraciją, reikia papildomų veiksmų – keisti slėgį, skiesti dujas ir pan., dėl nekintamo dydžio kameros – tokie veiksmai sudėtingi/negalimi.

- didelės koncentracijos (<500 ppm) (pvz., iš degintuvo išeinančių) CO₂ dujų nustatymui, toks dviejų bangos ilgių (atraminio ir (4,2–4,35 μm) ¹²CO₂ sugerties) – matuoklis netinka.

- kai matuojama kintanti (plataus diapazono 1 ppm–10⁶ ppm) pratekančių

dujų koncentracija, toks dviejų bangos ilgių (atraminio ir $(4,2-4,35 \text{ }\mu\text{m})$ - $^{12}\text{CO}_2$ sugerties) – matuoklis netinka, nes bus išmatuojama neteisinga vidutinė per tam tikrą laiką pratekėjusių dujų koncentracija, nes skirtingu laiko momentu (staiga padidėjus dujų koncentracijai) signalas gali būti netiesinis.

Sprendžiama techninė problema

Išradimu siekiama praplėsti nuo 1 ppm iki 10^6 ppm didelės koncentracijos CO_2 dujų absorbcijos matuoklio matavimo dinaminį diapazoną, neprarandant matavimo tiesiškumo, matuojant toje pačioje kameroje ir išlaikant matavimo tikslumą ($\pm 1 \%$ nuo matuojamos koncentracijos dydžio).

IŠRADIMO ESMĖS ATSKLEIDIMAS

Uždavinio sprendimo esmė pagal pasiūlytą išradimą yra ta, kad optiniame CO_2 koncentracijos matuoklyje dujų absorbcijos pagrindu, apimančiame korpusą, turintį darbinę kamerą, kur darbinės kameros viename gale yra įtaisytas šviesos šaltinis, o kitame gale, priešais šviesos šaltinį, įtaisytas detektorių mazgas, apimantis tris detektorius ir analizatorių, kur už šviesos šaltinio tarp jo ir detektorių mazgo išdėstyta priemonė, nukreipianti šviesą į detektorių paviršius, korpuse yra bent viena įėjimo anga, skirta tiriamoms dujoms įleisti į kamerą ir išleidimo anga, skirta dujoms išleisti iš kameros, kur minėti pirmasis detektorius, antrasis detektorius ir trečiasis detektorius, kiekvienas yra uždengtas individualiai suprojektuotu atitinkamai skirtingu filtru.

Detektorių mazgą sudaro:

- pirmasis detektorius ($4'$) su 100 nm arba didesnės skiriamosios gebos filtru ($9'$) skirtas matuoti CO_2 bangos ilgio $(3,4-4,0 \text{ }\mu\text{m})$ neabsorbuotos šviesos intensyvumą, kaip atraminį signalą,

- antrasis detektorius ($4''$) su 100 nm arba didesnės skiriamosios gebos filtru ($9''$) yra jautrus $^{12}\text{CO}_2$ sugerties spektrui (vibracinių virpesių bangos ilgis $4,2-4,35 \text{ }\mu\text{m}$) ir matuoja CO_2 koncentraciją 2–500 ppm diapazone,

- trečiasis detektorius ($4'''$) su 100 nm arba didesnės skiriamosios gebos filtru ($9'''$) yra jautrus $^{13}\text{CO}_2$ sugerties spektrui (vibracinių virpesių bangos ilgis $4,35-4,45 \text{ }\mu\text{m}$) ir matuoja CO_2 koncentraciją 500–106 ppm diapazone.

Minėtas analizatorius apima priešstiprintuvius, skirtus detektorių išėjimo signalams pastiprinti ir perduoti atitinkamai į du diferencialinius stiprintuvus, skirtus gautiems signalams tarpusavyje palyginti ir perduoti į skaitmeninį valdymo bloką, veikiančį pagal laikinį matavimo proceso algoritmą, kuris pagal palyginimo rezultatus subalansuoja detektorių sistemą, matuojant per pasirinktą laiko tarpą atramines dujas visais trimis detektoriais, nustatant jiems vienodas darbo sąlygas, o po to atlieka matavimus tiriamose dujose palyginus antrojo ir trečiojo detektorių signalus automatiškai pagal $^{12}\text{CO}_2$ ir pagal $^{13}\text{CO}_2$ izotopologų sugerties linijas su pirmojo detektoriaus atraminiu signalu ir pagal gautus palyginimo rezultatus nustato CO_2 koncentracijos pokytį tiriamose dujose, kuriuos perduoda į kompiuterį, skirtą išvesti, registruoti bei vizualizuoti rezultatus ir palyginus su analogišku kalibracinių dujų matavimu – nustatyti CO_2 koncentraciją.

Šviesos šaltinis gali būti pasirinktas iš grupės, apimančios bet kokį plačiajuostį (nekoherentinį) šviesos šaltinį, tokį kaip kaitrinė lemputė arba šviesos diodas - 4000–4500 nm bangos ilgio ruožo šviestukas.

Pirmasis, antrasis ir trečiasis detektoriai yra neaušinami fotodiodai.

Darbinė kamera sukonfigūruota su galimybe po užpildymo dujomis ją uždaryti ir atlikti nejudančių dujų kiekio kameroje CO_2 dujų koncentracijos matavimą per pasirinktą laiko tarpą.

Darbinė kamera sukonfigūruota su galimybe matavimo metu tiriamoms dujomis pro ją tekėti ir matuoti kintamos koncentracijos pratekančių per laiko vienetą CO_2 dujų kiekio koncentraciją.

Išradimo naudingumas

Matuoklio veikimo principas yra pagrįstas gera CO_2 dujų infraraudonosios spinduliuotės sugertimi 4,2–4,45 μm bangos ilgio srityje, kuris būdingas šioms dujoms. Pasiūlytas optinis dujų absorbcijos CO_2 koncentracijos matuoklis išmatuoja šviesos šaltinio spinduliuotės intensyvumą 4,2–4,45 nm bangos ilgio srityje ir palyginus išmatuotą vertę su to paties šaltinio spinduliuotės intensyvumu 3,4–4,0 μm bangos ilgio (be sugerties) srityje, įvertinamas sugerties intensyvumas. Palyginus matuojamoms dujoms gautą sugerties intensyvumą su sugerties intensyvumu kalibracinėse (žinomos koncentracijos ir žinomo srauto) dujose, gaunama tiksli pro jį pratekėjusių CO_2 dujų koncentracija. Tai yra stacionaraus dujų kiekio arba

pratekančio srauto dujų CO₂ koncentracijos matuoklis, kur dujų (CO₂) koncentracija gali kisti laike, o matuokliu matuojama suvidurkinta CO₂ koncentracijos vertė per tam tikrą laiko intervalą.

Pasiūlytas matuoklis leidžia CO₂ koncentraciją įvertinti ypač plačiose ribose nuo 1 ppm iki 10⁶ ppm, esant mažam (~3 ml) matavimo tūriui, neprarandant matavimo tiesiškumo esant įsotintam signalui, ir neprarandant tikslumo (±1 % nuo matuojamos koncentracijos dydžio) plačiam dinaminiam koncentracijų diapazone nuo 1 ppm iki 10⁶ ppm.

Toks optinis dujų absorbcijos CO₂ koncentracijos matuoklis su praplėstu dinaminio matavimo diapazonu (nuo 1 ppm iki 10⁶ ppm) būtų labai naudingas matuoti tiek mažas, tiek ir padidintas CO₂ koncentracijas masių spektrometriniams prietaisams, suminės anglies ar kitokiems dujų koncentracijos analizatoriams.

Toks optinis dujų absorbcijos CO₂ koncentracijos matuoklis su praplėstu dinaminio matavimo diapazonu (nuo 1 ppm iki 10⁶ ppm) galėtų matuoti kintančios koncentracijos pratekančių dujų (CO₂) koncentracijas turint tiesinį signalą prie bet kokios koncentracijos vertės (1–500 ppm matuojant pagal ¹²C izotopą, o šimtakart padidėjus koncentracijai (<500 ppm) pagal ¹³C izotopą).

Toks optinis dujų absorbcijos CO₂ koncentracijos matuoklis su praplėstu dinaminio matavimo diapazonu (nuo 1 ppm iki 10⁶ ppm) taip pat būtų tinkamas išmatuoti padidintas CO₂ koncentracijas kambario ore. Natūraliai CO₂ koncentracija lauko ore svyruoja tarp 300 ir 400 ppm (sudaro 0,03–0,04 % oro tūrio), o nevėdinamoje patalpoje gali siekti iki 1000 ppm (blogos sąlygos >3000 pmm) – matuoklis tinkamas patalpos oro sąlygų užtikrinimui kontroliuoti.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Fig. 1 – pavaizduota optinio dujų absorbcijos CO₂ koncentracijos matuoklio blokinė schema.

Fig. 2 – pavaizduoti teoriniai ¹²CO₂ molekulės roto-vibraciniai absorbcijos spektrai 4,2–4,45 μm bangos ilgių ruože (pagal HITRAN duomenų bazę).

Fig. 3 – pavaizduota teoriniai ¹³CO₂ molekulės roto-vibraciniai absorbcijos spektrai 4,35–4,45 μm bangos ilgių ruože (pagal HITRAN duomenų bazę).

Fig. 4 – pavaizduota analizatoriaus blokinė schema.

Fig. 5 – pavaizduotas laikinis matavimų algoritmas.

Fig. 6 – pavaizduotas matuojamo $^{12}\text{CO}_2$ signalo dėl (eksponentinio) koncentracijos didėjimo įsisotinimas bei $^{13}\text{CO}_2$ signalo atsiradimas atitinkamai koncentracijai padidėjus 100 kartų.

PASIŪLYTO IŠRADIMO VIENAS IŠ REALIZVIMO PAVYZDŽIŲ

Fig. 1 pavaizduota pasiūlyto matuoklio blokinė schema, kurią sudaro korpusas 1, turintis darbinę kamerą 2, kur darbinės kameros 2 viename gale yra įtaisytas šviesos šaltinis 3, o kitame gale, priešais šviesos šaltinį 3, įtaisytas detektorių mazgas 4, sudarytas iš trijų detektorių ($4'$, $4''$, $4'''$) ir analizatoriaus 5. Už šviesos šaltinio 3 tarp jo ir detektorių mazgo 4 išdėstyta lęšis 6, nukreipiantis šviesos šaltinio 3 spinduliuotę į detektorių ($4'$, $4''$, $4'''$) paviršius. Korpuse padaryta įėjimo anga 7, skirta tiriamoms dujoms įleisti į kamerą 2 ir išleidimo anga 8, skirta dujoms išleisti iš kameros 2. Pirmasis detektorius $4'$, skirtas matuoti CO_2 bangos ilgio ($3,4\text{--}4,0\ \mu\text{m}$) neabsorbuotos šviesos intensyvumą, kaip atraminį signalą. Minėti pirmasis, antrasis ir trečiasis detektoriai ($4'$, $4''$, $4'''$) yra uždengti atitinkamai skirtingais filtrais ($9'$, $9''$, $9'''$), praleidžiančiais į detektorių atitinkamai bangos ilgių diapazonus $3,8\text{--}4,1\ \mu\text{m}$, $4,2\text{--}4,35\ \mu\text{m}$ ir $4,35\text{--}4,45\ \mu\text{m}$. Antrasis detektorius $4''$ yra jautrus $^{12}\text{CO}_2$ sugerties spektrui (roto-vibracinių virpesių bangos ilgis $4,2\text{--}4,35\ \mu\text{m}$) ir matuoja CO_2 koncentraciją $2\text{--}500\ \text{ppm}$ diapazone. Trečiasis detektorius $4'''$ yra jautrus $^{13}\text{CO}_2$ sugerties spektrui (roto-vibracinių virpesių bangos ilgis $4,35\text{--}4,45\ \mu\text{m}$) ir matuoja CO_2 koncentraciją $500\text{--}10^6\ \text{ppm}$ diapazone.

$500\text{--}10^6\ \text{ppm}$ CO_2 koncentracija įvertinama tokiu būdu: iki $500\ \text{ppm}$ $^{12}\text{CO}_2$ matuojama antruoju ($4''$) $4,2\text{--}4,35\ \mu\text{m}$ bangos ilgiui jautriu detektoriumi ir lyginama su pirmuoju atraminio detektoriaus ($4'$) signalu, o dar padidėjus CO_2 koncentracijai, dėl išaugusio ^{13}C roto-vibracinių virpesių intensyvumo $4,35\text{--}4,45\ \mu\text{m}$ bangų ruože trečiuoju detektoriumi ($4'''$) efektyviai matuojama $^{13}\text{CO}_2$ koncentracija, tokiu būdu palyginus detektorių signalus labai tiksliai nustatoma CO_2 koncentracija, kai CO_2 dujos yra $500\text{--}10^6\ \text{ppm}$, be papildomų priemonių (pvz. skiedimo).

Signalų palyginimas ir nustatymas vyksta detektorių signalų analizatoriuje 5, kuriuo gali būti taip pat ir spektrometras, jeigu optinis dujų absorbcijos CO_2

koncentracijos matuoklis yra jo dalis, o ne savarankiškas prietaisas.

Fig. 4 pavaizduota pasiūlyto matuoklio signalų analizatoriaus 5 blokinė schema skirta automatiškai pagal ^{12}C ir pagal ^{13}C izotopų sugerties linijas matuoti CO_2 koncentraciją dujose plačiam koncentracijų diapazone išlaikant signalo tiesiškumą.

Signalų analizatoriaus 5 schemą sudaro trys priešstiprintuviai ($10'$, $10''$, $10'''$), kurie pastiprina atitinkamai detektorių ($4'$, $4''$, $4'''$) išėjimo signalus ir nukreipia į diferencialinius stiprintuvus ($11''$, $11'''$), kurių išėjimo signalai patenka į skaitmeninį valdymo bloką 12, perduodantį jo išėjimo signalus į duomenų išvedimo įrenginį 13 (pvz. kompiuterį). Diferencialiniai stiprintuvai ($11''$, $11'''$), skirti sustiprinti ir palyginti detektorių signalus, kad subalansuotų sistemą matuojant pirmą kartą ir automatiškai pagal signalo intensyvumą pasirinkti reikiamo diferencialinio stiprintuvo duomenis, matuojant atitinkamai mažos (pagal ^{12}C) $11''$ arba didelės (pagal ^{13}C) $11'''$ koncentracijos CO_2 dujas. Diferencialiniame stiprintuve $11''$ palyginami užregistruotas ^{12}C ($10''$) ir atraminis ($10'$) signalai, diferencialiniame stiprintuve $11'''$ palyginami užregistruotas ^{13}C ($10'''$) ir atraminis ($10'$) signalai. Procesai skaitmeninio valdymo bloke 12 (pvz. CORTEX-M3 procesoriuje) vyksta pagal laikiną algoritmą (Fig.5). Dujos gali būti matuojamos stacionariame režime arba dujų prapūtimo režime – abiem atvejais pasirenkamas tam tikras matavimo laikas (pvz., 100 s), kurio metu analizatoriuje 12 susumuojamas per pasirinktą laiką detektoriuje užregistruotų impulsų skaičius.

Fig. 5 pavaizduotas pasiūlyto matuoklio, turinčio trijų optiškai efektyvių detektorių sistemą,

laikinis matavimo proceso algoritmas, susidedantis iš šių etapų:

A - sistemos išvalymo,

B – sistemos subalansavimo,

C- matavimo procedūrų (atitinkamai kalibracinių dujų arba nežinomų dujų matavimo).

Etape A – vykdomas sistemos išvalymas, prapučiant N_2 dujomis ir užtikrinant žemą CO_2 dujų foną.

Etape B vykdomas sistemos balansavimas, kuris reikalingas, nes matavimų

tikslumas priklauso nuo vienodos pradinės detektorių signalo įtampos matuojant atraminį (foninį signalą) ir (arba) kalibracines žinomos koncentracijos dujas visais trimis detektoriais. Todėl etape B – užtikrinama vienoda detektorių signalų įtampa (0). Skaitmeninio valdymo bloke 12 analizuojami iš diferencialinių stiprintuvų 11“ ir 11““ išėję signalai apie (^{12}C) ir (^{13}C) izotopų sugertį, kurie jeigu algoritmo sąlyga tenkinama (pvz. 0 – signalai vienodi) – perduoda skaitmeninį signalą/rezultatą, kad galima pradėti matavimą, o jeigu sąlyga netenkinama (pvz., 1 - signalai nevienodi) – perduoda skaitmeninį signalą į DAC0 arba DAC1, (kur trumpinys DAC reiškia: iš angl. *Digital to Analog Converter* / liet. Skaitmeninis-Analoginis Keitiklis) priklausomai kuriame detektoriuje detektuojamas skirtumas ir generuojamas diferencialinio stiprintuvo koregavimo signalas reikalingas sistemos subalansavimui. Procesas vykdomas iteraciniu principu, kol algoritmo sąlyga tenkinama.

Etape C nustatoma matavimo trukmė (pvz. 100 s) ir diskretizacijos dažnis lygus N ciklų skaičiui (pvz., kas 0,1 s, N=1000) bei vykdomas matuojamų dujų peršvietimas, roto-vibracinių virpesių sužadinimas bei atsako registravimas, kol pasiekiamas diskretizacijos N ciklų skaičius. Kiekvieno diskretinio matavimo metu tikrinama $\delta \geq (D)$ sąlyga, kur $\delta = \text{ADC0}/\text{ADC1}$ sugerčiai proporcingų signalų santykis D apsprendžiamas $I = I_0 \exp(-\alpha l c)$ Beer-Lambert'o dėsnio, kai $D = 0,75$ atitinkamai įsisotina matuojamas ($^{12}\text{CO}_2$) 11“ signalas dėl (eksponentinio) koncentracijos didėjimo žr. Fig.6). Atitinkamai priklausomai nuo δ reikšmės pildomas arba 11“, arba 11““ duomenų masyvas bei išsaugoma δ reikšmė, kuri teikia informaciją apie $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ santykį bandinyje, o rezultatai užrašomi ir vizualizuojami matavimo pabaigoje duomenų išvedimo, registravimo ir vizualizavimo įrenginyje 13 (kompiuteryje), o matavimo algoritmas sustabdomas.

Prietaisą reikia sukalibruoti žinomomis dujomis, tam atitinkamai parenkama kalibracinių dujų koncentracija dviejuose matavimo diapazonuose. Kad gauti kalibracinį tašką mažos koncentracijos CO_2 diapazone parenkama mažesnė 10–100 ppm žinomų CO_2 koncentracija, kad esant žinomam ^{12}C ir ^{13}C izotopų santykiui dujose CO_2 matavimui 4,2–4,35 μm bangos ilgių diapazone atsako signalo funkcija būtų tiesinė matuojant koncentraciją pagal ^{12}C izotopą (4“ detektoriumi), o kad gauti kalibracinį tašką didelėms CO_2 koncentracijoms, parenkama didesnė kalibracinių CO_2 koncentracija 1000–10⁶ ppm diapazone, kad esant žinomam ^{12}C ir ^{13}C izotopų santykiui dujose CO_2 matavimui 4,35–4,45 μm bangos ilgių diapazone atsako signalo

funkcija būtų tiesinė matuojant koncentraciją pagal ^{13}C izotopą ($4''''$ detektoriumi).

Matuoklyje darbinė kamera 2 yra sukonfigūruota taip, kad kameroje 2 dujos gali būti matuojamos dviem režimais:

Pirmas režimas yra nejudančio/stabilaus dujų kiekio matavimo režimas: C kiekis CO_2 dujose matuojamas $4'$ ir $4''$ arba $4'$ ir $4''''$ detektoriais žinomų parametrų (tūris, tankis, slėgis) dujose užpildančiose visą darbinę kamerą ir uždaromą sklendėmis. Tokiu būdu CO_2 koncentracija matuoja tiek kalibracinėse dujose tiek nežinomos koncentracijos tiriamosiose dujose.

Antras režimas yra pratekančių dujų sraute matavimo režimas: CO_2 koncentracija dujose matuojama $4'$ ir $4''$ arba $4'$ ir $4''''$ detektoriais žinomų parametrų (prapūtimo greitis (tūris), tankis, slėgis) dujose užpildančiose visą darbinę kamerą ir be sklendžių. Tokiu būdu C kiekis matuojamas tiek kalibracinėse dujose tiek nežinomos kintamos koncentracijos (esant nekintantiems dujų srauto parametrams) tiriamosiose dujose per tam tikrą laiko intervalą.

Dirbant antru režimu, kai matuojamos kintamos koncentracijos pratekančios per laiko vienetą dujos, kuriose yra mažos (2–500 ppm) ir didelės 500–106 ppm koncentracijos CO_2 atitinkamai analizuojant $4'$ ir $4''$ ir $4''''$ kiekvienu laiko momentu matuojamas tiesinis signalas nepriklausomai nuo dujų koncentracijos.

Pasiūlyto matuoklio signalų analizatorius (5) automatiškai pagal ^{12}C ir pagal ^{13}C izotopų sugerties linijas matuoja CO_2 koncentraciją dujose plačiame koncentracijų diapazone išlaikant signalo tiesiškumą. Automatinis matavimas atliekamas apdorojant priešstiprintuvuose pastiprintų detektorių signalus ($10'$, $10''$, $10''''$) bei atliekant analizę 2 diferencialiniais ($11''$, $11''''$) stiprintuvais bei skaitmeniniu valdymo bloku (12), kuris veikia pagal laikinį algoritmą.

Tokio plataus CO_2 koncentracijų diapazono (nuo 1 ppm iki 10^6 ppm) matavimo būdo galimybė/esmė kyla iš to, kad medžiagoje esantys natūralūs izotopai ^{12}C ir ^{13}C sudedamosios šviesos (elektromagnetinės spinduliuotės) atžvilgiu elgiasi tam tikru būdu, todėl „optinė spektroskopija“ leidžia ištirti medžiagą sudarančių molekulių chemines ir fizines savybes, esant skirtingoms medžiagos koncentracijoms. Analizuojant bandinį spektroskopiškai įvairios optinės sąveikos, tokios kaip absorbcija, atspindys, sklaida ar liuminescencija, matuojamos kaip bangos ilgio ir fotono energijos (spektro) arba laiko ir fotono energijos (kinetikos)

funkcija. CO₂ molekulių sugerties spektrai matomi Fig. 2. ¹²CO₂ 4,2–4,35 μm ir Fig. 3 ¹³CO₂ 4,3–4,45 μm bangos ilgių ruože suteikia reikalingą informaciją apie izotopinę (¹²C, ¹³C) medžiagos sudėtį ir pagal natūralius izotopų kiekius galima įvertinti CO₂ koncentraciją dujose.

Efektyviam tyrimui reikalingas pakankamas detektoriaus jautrumas, tinkami filtrai – pakankama skyra matuojamam CO₂ absorbcijos bangos ilgiui, išmatuota kalibracinių dujų koncentracija, žinomas medžiagos kiekis kameroje arba matuojamas medžiagos srautas per kamerą.

Šviesos šaltinis 3 gali būti bet koks plačiajuostis (nekoherentinis) šviesos šaltinis: kaitrinė lemputė, šviesos diodas – šviestukas (4000–4500 nm bangos ilgio).

CO₂ detektoriai gali būti fotodiodai su priešstiprintuvu (pvz., LMS43PD-05-CG-RPA arba panašių parametrų detektoriai).

Prietaisui reikalingi selektyvūs filtrai: atraminis filtras - bangos ilgis 3,8–4,1 μm bangos ilgių ruože (pralaidumo filtras centruojamas ties 3,95 μm), ¹²CO₂ jautrus filtras 4,2–4,35 μm bangos ilgių ruože (pralaidumo filtras centruojamas ties 4,28 μm), bei ¹³CO₂ jautrus filtras 4,35–4,45 μm bangos ilgių ruože (pralaidumo filtras centruojamas ties 4,4 μm).

Prietaiso detektoriaus filtrams naudojami 100 nm arba geresnės skiriamosios gebos individualiai projektuojami filtrai. Naudojami 2 fotodiodai su priešstipintuviais bei skirtingo pralaidumo filtrais matuoti CO₂ koncentraciją ypač plačiose ribose nuo 1 ppm iki 10⁶ ppm pagal izotopologus ¹²CO₂ ir ¹³CO₂. Parinkus atitinkamo bangos ilgio filtrus yra galimybė matuoti ir CO dujas 4,55–4,8 μm pagal ¹²CO, ir 4,65–4,9 μm pagal ¹³CO, naudojant tą patį šviesos šaltinį, kamerą ir tuos pačius detektorius su skirtingais filtrais.

Teoriniai ¹²CO₂ Fig.2 ir ¹³CO₂ Fig.3 absorbcijos spektrai 4,2–4,45 μm bangos ilgių ruože (pagal HITRAN duomenų bazę).

Matavimo tikslumas priklauso nuo kalibracinių dujų bei tiriamųjų dujų koncentracijų atitikimo (spektrinių linijų intensyvumo skirtumo) bei pasirinkto spektrinio matavimo diapazono.

Naudojant 4000–4500nm LED šviestuką, jo konstrukcijoje Fig.1 pavaizduoto lęšio š funkciją atlieka integruotas į priekį sufokusuojantis specialus šviesos filtras,

todėl nereikalingas šviesą fokusuojantis lęšis arba šviesą atspindintys fokusuojantys veidrodžiai.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Optinis CO₂ koncentracijos matuoklis dujų absorbcijos pagrindu, apimantis korpusą (1), turintį darbinę kamerą (2), kur darbinės kameros (2) viename gale yra įtaisytas šviesos šaltinis (3), o kitame gale, priešais šviesos šaltinį (3), įtaisytas detektorių mazgas (4), apimantis tris detektorius (4', 4'', 4''') ir analizatorių (5), kur už šviesos šaltinio (3) tarp jo ir detektorių mazgo (4) išdėstyta priemonė (6), nukreipianti šviesą į detektorių (4', 4'', 4''') paviršius, korpuse (1) yra bent viena įėjimo anga (7), skirta tiriamoms dujoms įleisti į kamerą (2) ir išleidimo anga (8), skirta dujoms išleisti iš kameros (2), b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėti pirmasis detektorius (4'), antrasis detektorius (4'') ir trečiasis detektorius (4''') kiekvienas yra uždengtas individualiai suprojektuotu atitinkamai skirtingu filtru (9'), (9'') ir (9''').

2. Matuoklis pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad detektorių mazgą sudaro:

- pirmasis detektorius (4') su 100 nm arba didesnės skiriamosios gebos filtru (9') skirtas matuoti CO₂ bangos ilgio (3,4–4,0 μm) neabsorbuotos šviesos intensyvumą, kaip atraminį signalą,

- antrasis detektorius (4'') su 100 nm arba didesnės skiriamosios gebos filtru (9'') yra jautrus ¹²CO₂ sugerties spektrui (vibracinių virpesių bangos ilgis 4,2–4,35 μm) ir matuoja CO₂ koncentraciją 2–500 ppm diapazone,

- trečiasis detektorius (4''') su 100 nm arba didesnės skiriamosios gebos filtru (9''') yra jautrus ¹³CO₂ sugerties spektrui (vibracinių virpesių bangos ilgis 4,35–4,45 μm) ir matuoja CO₂ koncentraciją 500–10⁶ ppm diapazone.

3. Matuoklis pagal bet kurį iš 1–2 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtas analizatorius (5) apima priešstiprintuvius (10', 10'', 10'''), skirtus detektorių (4', 4'', 4''') išėjimo signalams pastiprinti ir perduoti atitinkamai į du diferencialinius stiprintuvus (11'', 11'''), skirtus gautiems signalams tarpusavyje palyginti ir perduoti į skaitmeninį valdymo bloką (12), veikiantį pagal laikinį matavimo proceso algoritmą, kuris pagal palyginimo rezultatus subalansuoja detektorių sistemą, matuojant per

pasirinktą laiko tarpą atramines dujas visais trimis detektoriais, nustatant jiems vienodas darbo sąlygas, o po to atlieka matavimus tiriamose dujose palyginus antrojo ir trečiojo detektorių (4'',4''') signalus automatiškai pagal $^{12}\text{CO}_2$ ir pagal $^{13}\text{CO}_2$ izotopologų sugerties linijas su pirmojo detektoriaus (4') atraminiu signalu ir pagal gautus palyginimo rezultatus nustato CO_2 koncentracijos pokytį tiriamose dujose, kuriuos perduoda į kompiuterį (13), skirtą išvesti, registruoti bei vizualizuoti rezultatus ir palyginus su analogišku kalibracinių dujų matavimu – nustatyti CO_2 koncentraciją.

4. Matuoklis pagal 1 arba 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad šviesos šaltinis (3) gali būti pasirinktas iš grupės, apimančios bet kokią plačiajuostį (nekoherentinį) šviesos šaltinį, tokį kaip kaitrinė lempuotė arba šviesos diodas – 4000–4500nm bangos ilgio ruožo šviestukas.

5. Matuoklis pagal bet kurį iš 1–4 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtieji pirmasis (4'), antrasis (4'') ir trečiasis detektoriai (4''') yra neaušinami fotodiodai.

6. Matuoklis pagal bet kurį iš 1–5 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad darbinė kamera (2) sukonfigūruota su galimybe po užpildymo dujomis ją uždaryti ir atlikti nejudančių dujų kiekio kameroje (2) CO_2 dujų koncentracijos matavimą per pasirinktą laiko tarpą.

7. Matuoklis pagal bet kurį iš 1–5 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad darbinė kamera (2) sukonfigūruota su galimybe matavimo metu tiriamoms dujomis pro ją tekėti ir matuoti kintamos koncentracijos pratekančių per laiko vienetą CO_2 dujų kiekio koncentraciją.

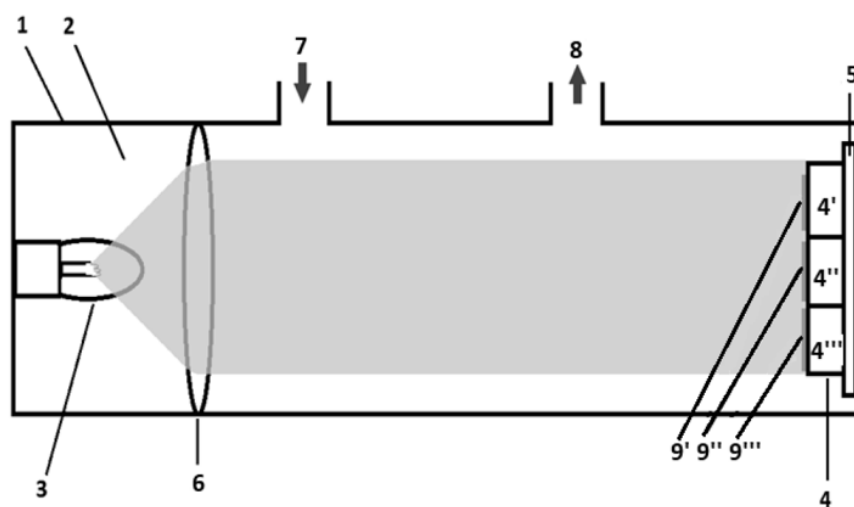


Fig. 1

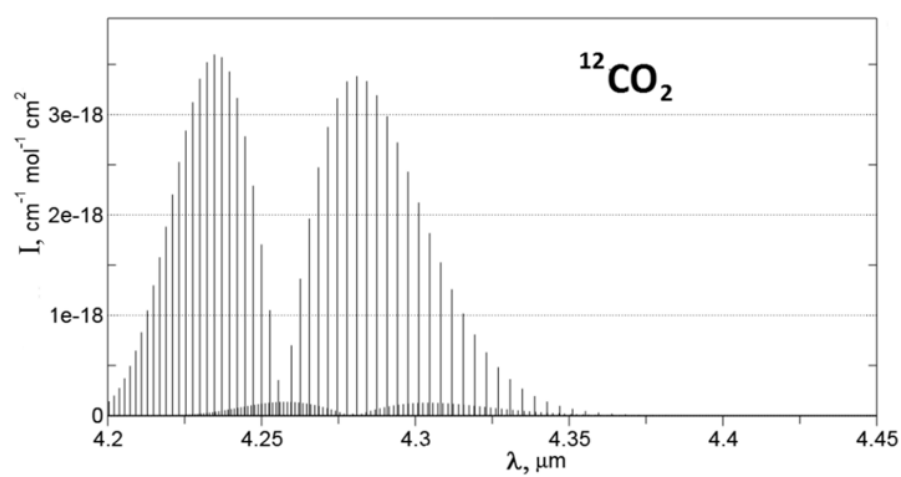


Fig. 2

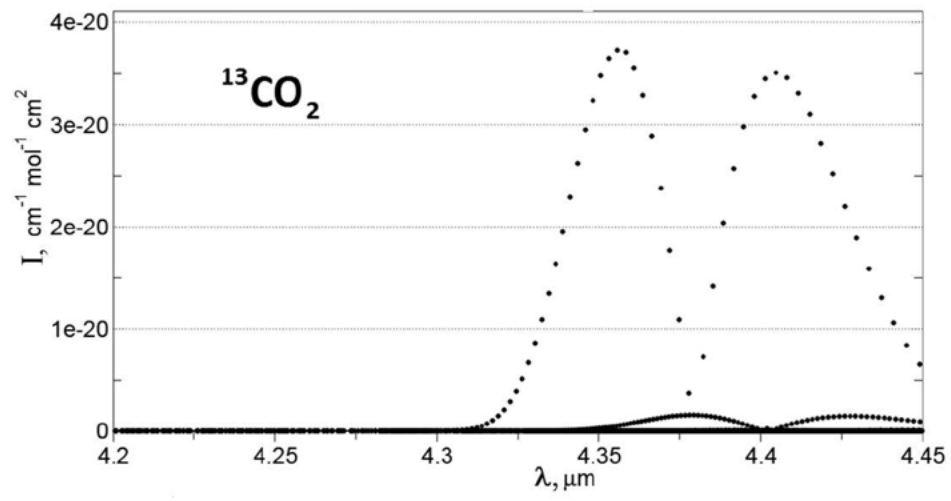


Fig. 3

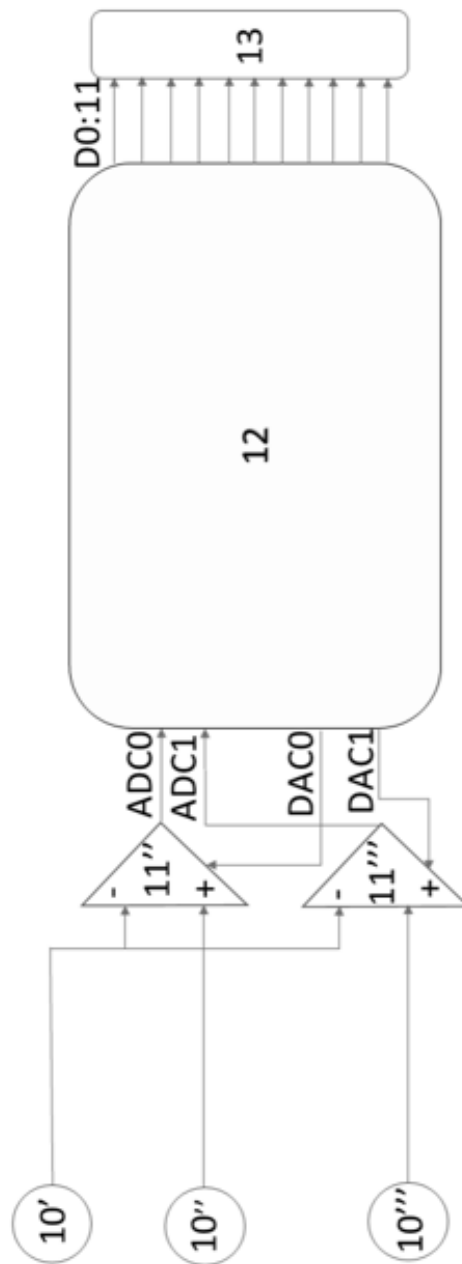


Fig. 4

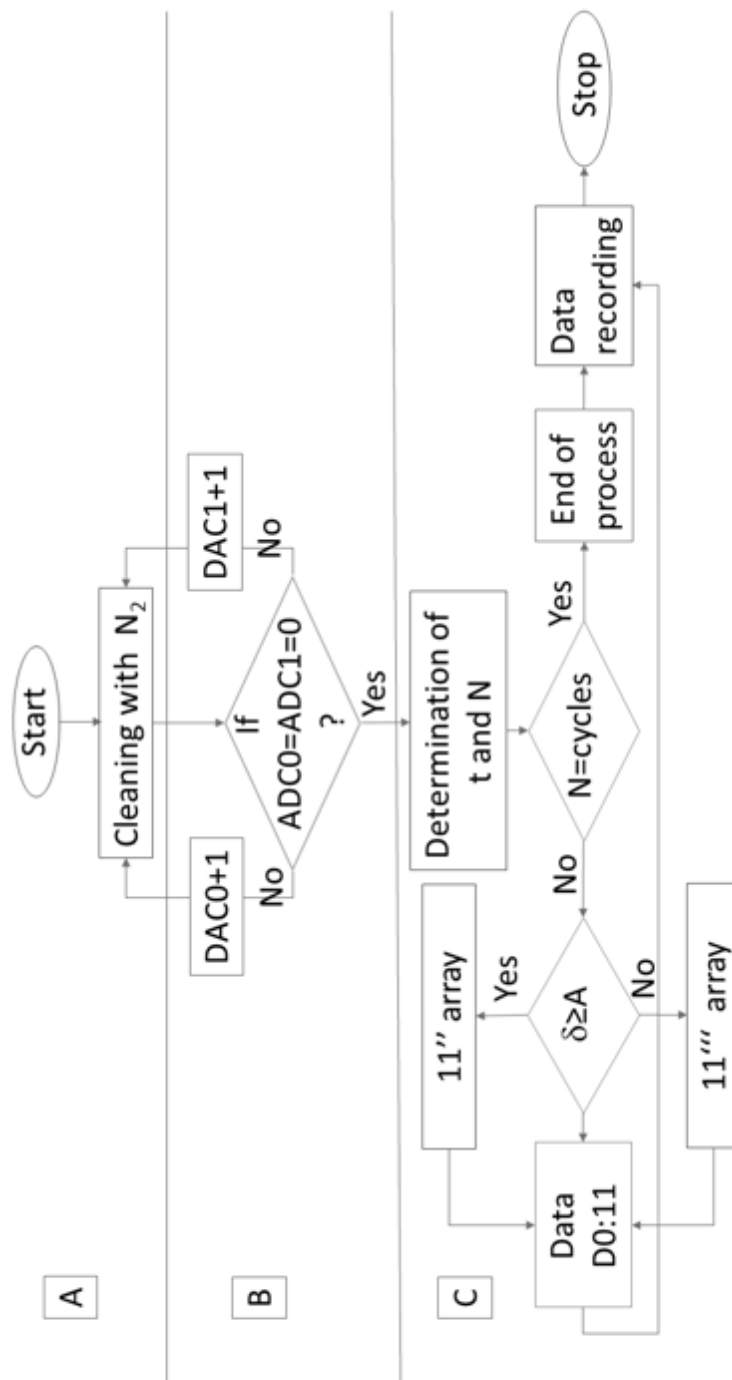


Fig. 5

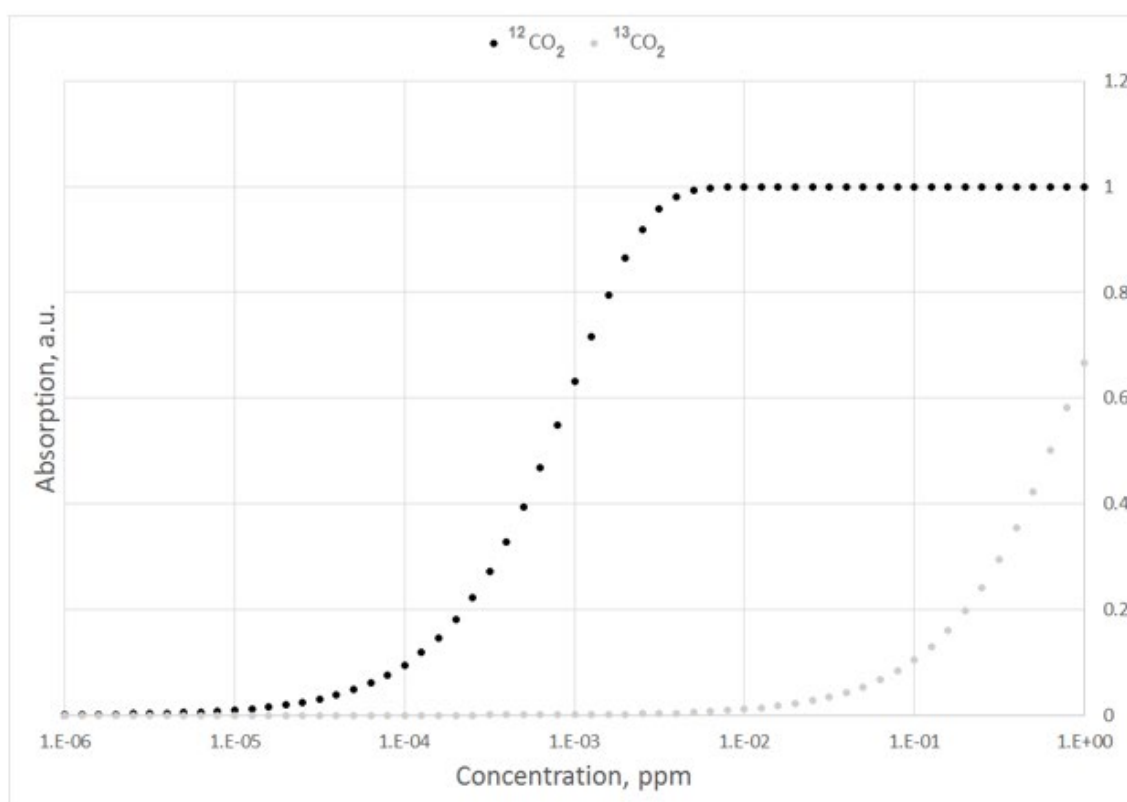


Fig. 6