

Sposób pomiaru zawartości tlenu w gazie

Przedmiotem wynalazku jest sposób pomiaru zawartości tlenu w gazie poprzez pomiar fotoluminescencji czujnika pomiarowego kontaktującego się z badanym gazem i zawierającego nanokrystaliczny dwutlenek cyrkonu.

W niniejszym opisie określenie fotoluminescencja oznacza emisję promieniowania elektromagnetycznego przez atomy lub cząsteczki powracające do stanu podstawowego z elektronowego stanu wzbudzonego, do którego zostały uprzednio wprowadzone działaniem promieniowania o odpowiedniej długości fali. W europejskim opisie patentowym numer EP1920238 ujawniono sposób określania zawartości tlenu w badanym gazie, poprzez pomiar fotoluminescencji czujnika pomiarowego zawierającego nanokrystaliczny dwutlenek cyrkonu. Pomiaru tej fotoluminescencji dokonuje się w czasie gdy czujnik kontaktuje się z badanym gazem. W ujawnionym rozwiązaniu czujnik pomiarowy oświetlany jest światłem impulsowym wzbudzającym impulsową fotoluminescencję, której intensywność - zależna od ciśnienia parcjalnego tlenu w badanym gazie - jest rejestrowana w funkcji czasu. Równolegle rejestrowana jest także temperatura czujnika. Zarejestrowana intensywność fotoluminescencji jest porównywana z wynikami kalibracyjnymi tego czujnika dla danej temperatury. Niedogodnością tego znanego sposobu jest bardzo krótki czas zaniku fotoluminescencji i jej stosunkowo niska intensywność. Wymaga to stosowania silnego źródła światła impulsowego oraz bardzo szybkiego, a tym samym kosztownego układu pomiarowego. We wspomnianym wyżej opisie patentowym zasugerowano możliwość zwiększenia czułości czujnika poprzez domieszkowanie dwutlenku cyrkonu jonami metali rzadkich lub przejściowych, ale nie przedstawiono żadnych konkretnych wskazówek, które skłoniłyby przeciętnego specjalistę w tej dziedzinie do zastosowania konkretnego sposobu domieszkowania dwutlenku cyrkonu użytego do wykonania czujnika pomiarowego o wysokiej czułości.

Celem wynalazku było takie zmodyfikowanie znanego sposobu pomiaru wykorzystującego fotoluminescencję dwutlenku cyrkonu, aby do wzbudzenia i pomiaru tej fotoluminescencji dało się wykorzystać znacznie tańsze niż dotychczas podzespoły elektroniczne.

Cel ten spełnia sposób, w którym skalibrowany czujnik pomiarowy zawierający nanokrystaliczny dwutlenek cyrkonu kontaktuje się z badanym gazem, kieruje się na ten czujnik wiązkę promieniowania elektromagnetycznego, mierzy wywołaną tym promieniowaniem fotoluminescencję czujnika, a następnie porównuje się wynik pomiaru z danymi kalibracyjnymi czujnika. Wynalazek ten polega na tym, że w czujniku pomiarowym stosuje się nanokrystaliczny dwutlenek cyrkonu, domieszkowany jonami Eu^{3+} na poziomie od 2 do 10% mol, charakteryzujący się średnim rozmiarem krystalitów nie większym niż 60 nm. Czujnik pomiarowy podgrzewa się do określonej temperatury i w tej temperaturze utrzymuje się go w trakcie pomiaru, natomiast promieniowanie elektromagnetyczne wywołujące fotoluminescencję czujnika ma postać promieniowania o zasadniczo stałej w trakcie pomiaru intensywności.

W wariacie wynalazku długość fali promieniowania wywołującego fotoluminescencję czujnika mieści się w zakresie od 240 do 570 nm, korzystnie w paśmie 240-270 nm lub 390-405 nm.

W kolejnym wariacie wynalazku fotoluminescencję czujnika mierzy się w paśmie mieszczącym się w zakresie od 580 nm do 750 nm, przy czym pomiar fotoluminescencji może polegać na obliczeniu całki fotoluminescencji w paśmie 580-750 nm albo w paśmie 600-640nm, korzystnie odpowiadającej polu powierzchni pod krzywą widma fotoluminescencji w tym paśmie.

W innym wariacie wynalazku temperatura czujnika w czasie pomiaru mieści się w zakresie od 0°C do 350°C , korzystnie w zakresie od 20°C do 150°C

W innym wariacie wynalazku stosuje się dwutlenek cyrkonu domieszkowany jonami Eu^{3+} , którego powierzchnia właściwa jest większa od $100\text{m}^2/\text{g}$.

W jeszcze innym wariacie wynalazku stosuje się dwutlenek cyrkonu domieszkowany jonami Eu^{3+} w postaci krystalitów o średnim rozmiarze od 10 do 20 nm, korzystnie występujących w fazie tetragonalnej.

Nieoczekiwanie okazało się, że opisane wyżej domieszkowanie dwutlenku cyrkonu europem na tyle zwiększa czułość czujnika, że możliwe stało się wykorzystanie w układzie pomiarowym produkowanych masowo, a więc tanich i łatwo dostępnych, podzespołów optoelektronicznych. Nieoczekiwanie wysoki poziom uzyskanej fotoluminescencji czujnika pomiarowego, od 100 do 10000-krotnie większy niż dotychczas, pozwala także na użycie znacznie mniejszej niż

dotychczas ilości dwutlenku cyrkonu, a tym samym na łatwą miniaturyzację urządzenia pomiarowego. Dodatkowo zaobserwowano możliwość pomiaru stężenia tlenu przy temperaturze pokojowej, co znacznie upraszcza konstrukcję czujnika i daje wymierne oszczędności energii.

Wynalazek został przedstawiony schematycznie w przykładach realizacji na załączonym rysunku, przy czym fig.1 przedstawia schematycznie przykładowe urządzenie realizujące pomiar według wynalazku, zaś fig. 2, fig. 3 i fig. 4 przedstawiają krzywe kalibracyjne czujników opisanych odpowiednio w pierwszym, drugim i trzecim przykładzie realizacji.

Przykładowe pomiary zawartości tlenu w gazie przeprowadzono przy użyciu urządzenia pomiarowego^{go} przedstawionego schematycznie na fig. 1. Izolowany termicznie korpus 1 tego urządzenia zawiera komorę pomiarową 2, w której zagłębieniu umieszczano różne czujniki pomiarowe 3. Komora pomiarowa 2 zaopatrzona była w kanał 4 doprowadzający do niej badany gaz i kanał 5 służący do jego odprowadzenia po dokonanych pomiarze. W korpusie 1, w pobliżu zagłębienia na czujnik 3 umieszczony był grzejnik oporowy 6 z regulatorem 7 natężenia prądu przepływającego przez grzejnik 6 w celu uzyskania i utrzymania wybranej temperatury czujnika 3 przy pomocy nie ujawnionego na rysunku termometru. Przez korpus 1 przechodziły dwa światłowody 8 i 9, których pierwsze (wewnętrzne) końce znajdowały się w komorze pomiarowej 2 w bezpośrednim sąsiedztwie czujnika 3. Na drugim (zewnątrznym) końcu światłowodu 8 znajdowała się dioda LED 10, emitująca w sposób ciągły światło 11 o długości fali 250 lub 405 nm, mające wywoływać fotoluminescencję czujnika 3. Na drugim (zewnątrznym) końcu światłowodu 9 znajdował się fotodetektor 12 (Spektrometr OceanOptics USB2000+) rejestrujący fotoluminescencję 13 materiału czujnika 3. Sygnał pomiarowy z fotodetektora 12 był przekazywany do niewidocznego na rysunku elektronicznego urządzenia rejestracyjno-obliczeniowego.

Przykład 1

W celu wykonania czujnika 3 odważono 150 mg dwutlenku cyrkonu domieszkowanego jonami Eu³⁺ na poziomie 10% mol. Dwutlenek cyrkonu miał postać nanoproszku charakteryzującego się średnią wielkością kryształitów, wyznaczoną

metodą Shererra na podstawie zapisu dyfrakcji rentgenowskiej, wynoszącą 10 nm. Powierzchnia właściwa takiego nanoproszku wyznaczona metodą BET wynosiła 159 m²/g. Następnie odważoną ilość nanoproszku umieszczono w cylindrycznej matrycy o średnicy wewnętrznej 5 mm, w której to matrycy umieszczono następne cylindryczny stempel po tej samej średnicy. W wyniku osiowego wciskania stempla w matrycę przy pomocy ręcznej praski wytwarzającej ciśnienie 100 MPa dokonano trwałego zagęszczenia nanoproszku, nadając mu postać krążka o średnicy 5 mm i wysokości 1,2 mm. Wydobyty z matrycy krążek z dwutlenku cyrkonu stanowił czujnik pomiarowy 3, który umieszczono w zagłębieniu komory pomiarowej 2. Po włączeniu zasilania grzejnika 6 uzyskano i utrzymywano temperaturę czujnika 3 na poziomie 110°C. Następnie przeprowadzono kalibrację czujnika 3 poprzez pomiar jego fotoluminescencji 13 wywołanej światłem 11 o długości fali wynoszącej 405 nm emitowanym przez diodę 10. Mierzono fotoluminescencję czujnika dla wprowadzanych do komory 2 gazów wzorcowych, będących mieszaninami tlenu i azotu, przy czym udział tlenu w takiej mieszaninie zmieniano w zakresie od 0 do 50%, z krokiem 10%. Promieniowanie fotoluminescencyjne 13 rejestrowano w paśmie od 580 do 750 nm, w którym zawarte są piki widma emisyjnego europu. Po wykonaniu czterdziestu kolejnych rejestracji fotoluminescencji w czasie 250 ms każda, dla każdego z sześciu stężeń wzorcowych wyniki uśredniono i obliczono całki odpowiadające polu powierzchni pod krzywą widma fotoluminescencji w badanym zakresie (580-750 nm). Uzyskano tym sposobem sześć punktów kalibracyjnych i na ich podstawie, przy użyciu algorytmu Levenberga-Marquardta wyznaczono numerycznie przebieg krzywej kalibracyjnej w prostokątnym układzie współrzędnych, w którym oś odciętych reprezentuje wartość obliczonej całki z zarejestrowanego widma fotoluminescencyjnego czujnika, a oś rzędnych - stężenie tlenu w badanym gazie. Uzyskaną krzywą kalibracyjną oraz będące jej podstawą punkty pomiarowe przedstawiono na wykresie (fig. 5). Podobne krzywe kalibracyjne można wykonać także dla innych temperatur czujnika 3. Po skończeniu kalibracji przeprowadzono w temperaturze 110°C dwa pomiary fotoluminescencji w obecności w komorze 2 gazów o dwóch stężeniach tlenu różniących się między sobą i różniących się od wspomnianych wyżej stężeń gazów wzorcowych. Po naniesieniu otrzymanych punktów pomiarowych na wspomniany wykres stwierdzono bardzo dużą dokładność sposobu pomiaru według wynalazku (fig. 2). Po stwierdzeniu

prawkłowego przebiegu krzywej kalibracyjnej urządzenie rejestracyjno-obliczeniowe uzupełniono o moduł pozwalający wyświetlać na ekranie konkretne stężenie tlenu wynikające z rejestracji konkretnej fotoluminescencji czujnika 3 wywołanej obecnością w sąsiedztwie czujnika 3 gazu o nieznannej zawartości tlenu.

Przykład 2

Przygotowano drugi czujnik pomiarowy (3) w postaci cienkiej warstwy dwutlenku cyrkonu o grubości 0,1 mm naprasowanego pod ciśnieniem 100 MPa na płaskie metalowe podłoże. Użyty do wykonania tego czujnika nanokrystaliczny dwutlenek cyrkonu był domieszkowany jonami Eu^{3+} na poziomie 8% mol w fazie tetragonalnej i charakteryzował się średnim rozmiarem krystalitów wynoszącym 9 nm. Powierzchnia właściwa tego proszku wyznaczona metodą BET wynosiła $118 \text{ m}^2/\text{g}$. Drugi czujnik pomiarowy (3) został umieszczony w komorze pomiarowej 2, po czym przeprowadzono procedurę kalibracyjną dla tych samych co w przykładzie pierwszym gazów wzorcowych, dla tej samej temperatury i dla tej samej długości światła wywołującego fotoluminescencję. Rejestrowano jednak promieniowanie fotoluminescencyjne tylko z przedziału od 600 do 640 nm, w którym znajdują się dwa główne piki widma emisyjnego jonów Eu. Po dokonaniu dla każdego stężenia wzorcowego stu rejestracji fotoluminescencji w czasie 10 ms każda, otrzymane wyniki uśredniono. Tym samymi co poprzedni metodami numerycznymi z otrzymanych punktów kalibracyjnych wyliczono krzywą kalibracyjną drugiego, przedstawioną na fig. 3. Przeprowadzone przy użyciu tak skalibrowanego czujnika pomiary stężenia tlenu sposobem według wynalazku dały wyniki bardzo zbliżone do rzeczywistych.

Przykład 3

Przygotowano trzeci czujnik pomiarowy (3) analogiczny jak w przykładzie drugim, przy czym do jego wykonania użyto nanoproszku charakteryzującego się średnim rozmiarem krystalitów wynoszącym 10 nm. Powierzchnia właściwa tego proszku wyznaczona metodą BET wynosiła $105 \text{ m}^2/\text{g}$. W urządzeniu pomiarowym, w którego komorze 2 umieszczono trzeci czujnik pomiarowy (3) zamontowano diodę LED 10, emitującą światło o długości fali 250 nm. Następnie po osiągnięciu przez czujnik (3) temperatury 22°C przeprowadzono procedurę kalibracyjną dla tych samych co w poprzednich przykładach sześciu gazów wzorcowych. Rejestrowano

promieniowanie fotoluminescencyjne czujnika paśmie 580-640 nm, w którym zawarte są trzy piki widma emisyjnego jonów Eu. Po dokonaniu dla każdego stężenia wzorcowego dwudziestu rejestracji fotoluminescencji w czasie 100 ms każda, otrzymane wyniki uśredniono i w analogiczny sposób wyliczono krzywą kalibracyjną przedstawioną na fig. 4. Przeprowadzone przy użyciu tak skalibrowanego trzeciego czujnika pomiary stężenia tlenu sposobem według wynalazku także dały wyniki bardzo zbliżone do rzeczywistych.

Do wywołania fotoluminescencji czujnika pomiarowego, poza użytymi w powyższych przykładach diodami LED (10) możliwe jest także zastosowanie lampy deuterowej lub helowej z monochromatorem, diody LED o długościach fali 240, 260, 270, 295, 310, 340 i 375 nm, oraz niebieskiego lasera 401 nm pracującego w trybie ciągłym.

Rzecznik Patentowy

mgr inż. Piotr Adamczyk