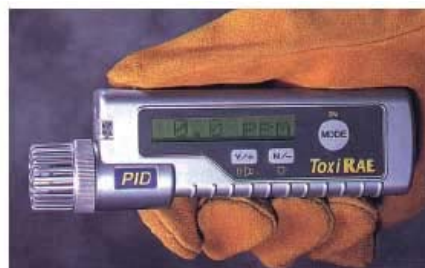


Poglavlje 6

Fotojonizacioni Detektori

Fotojonizacioni detektor (PID) koristi ultraljubičastu svetlost da jonizuje gasne molekule, i često se primenjuje za detekciju isparivih organskih jedinjenja (VOCs). Ova tehnika je prvo našla primenu kod stonih laboratorijskih instrumenata, ali njena kompleksnost ograničava njihovu upotrebu na drugim mestima. Srce fotojonizacionog detektora je ultraljubičasti izvor, koji predstavlja u osnovi lampu. Rane verzije ove lampe su koristile elektrode unutar lampe slično onima koje se koriste u ranim danima vakumskih cevi i bile su prilično skupe za proizvodnju.



Slika 1. Džepni PID monitor

Lampe koje se danas koriste ne sadrže elektrode i istovremeno su jeftinije i poseduju duži životni vek. Tokom 1980-ih, sa dolaskom tehnologije integrisanih kola, elektronika koja se koristila je postala sposobnija da obradi slabe signale sa PID senzora u korisne i pouzdane podatke.

Dodatno, zahtevi za monitoring podzemnih cisterni za prevenciju kontaminacije vode iz zemlje su počeli da se javljaju, što je zahtevalo monitoring isparivih organskih materija.

Ova dešavanja su vodila ka dizajnu malih, prenosivih PIDs (vidi Sliku 1) koji su se pokazali kao praktični i pouzdani, i koji nude brz odziv i mogućnost da detektuju niske gasne koncentracije. Do današnjeg dana, PID senzori su najpogodniji izbor za detekciju VOCs.

Princip Rada

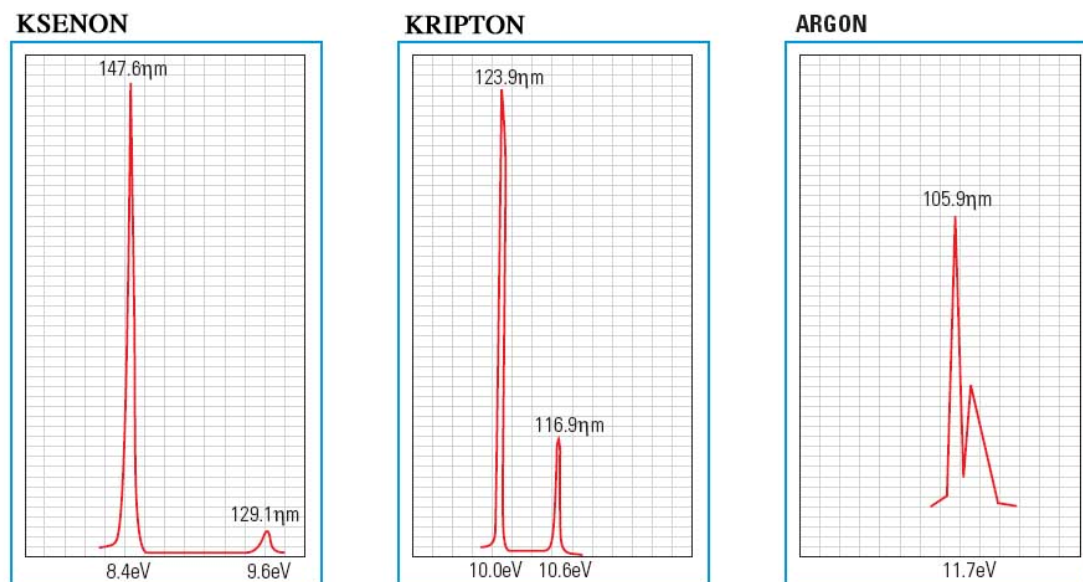
Ultraljubičasta (UV) svetlost je grupa zračenja sa frekvencijama koje su više i direktno iznad vidljive svetlosti u spektru elektromagnetskog zračenja. UV talasne dužine, su reda nanometra ($\eta\text{m} = 10^{-9}$ metra), i mnogo su kraće od talasnih dužina IC zračenja. Talasne dužine infracrvene svetlosti koja se koristi za gasnu analizu se nalaze u mikronskoj oblasti, 10^{-6} metara.

Zbog kraćih talasnih dužina oni su viših frekvencija, i zbog toga nose veću energiju, UV zračenje poseduje veću energiju od IC zračenja. Energetski nivoi UV zračenja se često opisuju pomoću elektron-volti, ili eV^1 . Talasna dužina se iskazuje u eV preko Plankove Konstante koja je 4.135×10^{-5} eV. [Elektron-volt je jednak 1.2395×10^{-6} /talasna dužina (ηm). Jedinica eV se koristi jer je zgodna, i daje jednostavni numerički prikaz snage zračenja.]

PID Lampa. Srce detektora je PID lampa koja spoljašnjim izgledom podseća na medicinsku ampulu i dolazi u različitim veličinama i dimenzijama, u zavisnosti od proizvođača. Lampa je napunjena inertnim gasom pod niskim pritiskom. Kada se ovaj gas pobudi sa energijom rezonantnom sa prirodnom frekvencijom gasnih molekula, nastaje ultraljubičasto spektralno zračenje.

Talasna dužina emitovane UV svetlosti zavisi od tipa gasa u lampi. Na primer, kripton, kada se pobudi, će emitovati 123.9 nm i 116.9 nm zračenje, ili ekvivalentno 10 eV i 10.6 eV. Ova 10.6 eV lampa je najpopularnija lampa koja se trenutno koristi u PID instrumentima. Brojni drugi gasovi se takođe koriste. Slika 2 prikazuje talasne dužine emitovane od argona, kriptona i ksenona.

Puno različitih tehnika se primenjuje za napajanje PID lampi. Visoki napon je neophodan za lampu da bi radila. Napajanje mora biti stabilno tokom vremena i takođe mora biti efikasno, tako da ne konzumira previše energije. Tipični dizajn postavlja elektrode unutar lampe. Ovi tipovi lampi izgledaju slično vakuumskim cevima koje su se koristile u ranim danima radia i televizije. Na samoj cevi se nalaze električni izvodi, i gasno pražnjenje se vrši u maloj kapilari. Iako napon koji služi za pobuđivanje prelazi 1000 volti, struja je veoma niska. Iako se ovaj tip lampe koristi u puno laboratorija, on je prilično skup. Kao posledica toga, popularnija lampa koja se danas koristi je lampa bez elektroda.



Slika 2. Talasne dužine (nm) emitovane od argona, kriptona i ksenona

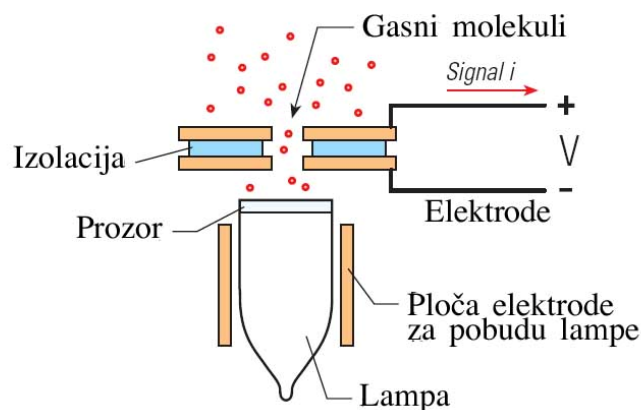
Lampa bez elektroda. Ova lampa je punjena samo sa inertnim gasom pod niskim pritiskom i ne postoje elektrode unutar lampe. Jednostavnost ovog dizajna dozvoljava minijaturizaciju lampe, čineći dizajn prenosnih instrumenata vrlo kompaktnim.

U lampi bez elektroda, inertni gas pod niskim pritiskom je odvojen zidom lampe od spoljašnje atmosfere. Iz razloga što nema elektroda koje isporučuju energiju gasu direktno, jedini način za pobuđivanje gasnih molekula je upotreba energije zračenja koja može prodreti kroz zid lampe.

Postoji par različitih načina na koje se ovo može postići. Jedan metod je upotreba elektromagnetskog zračenja. Još popularnija tehnika, međutim, je postavljanje para elektroda na spoljašnjost zida lampe. Visokonaponsko, niskostrujno pražnjenje se dovodi na elektrode, i dovedena energija je dovoljna za pobudu gasa pod niskim pritiskom unutar lampe. Dizajn je sličan kao kod fluorescentnog svetla koje se koristi za kuće ili kancelarije, osim što je mnogo manjih dimenzija.

Specijalni Materijali za prozor. Za talasne dužine zračenja, znači da će talasne frekvencija UV svetlosti, većina materijala absorbovati zračenje i sprečiti prenos tog zračenja.

Zbog toga, specijalni materijali za prozor su postavljeni na izlaznoj strani lampe koji dozvoljavaju spektralnoj emisiji da prođe kroz njih. Ovaj materijal za prozor je kristal koji dozvoljava dobar prenos ćeljenoj UV talasnoj dužini. Na primer, 10.6 eV lampe obično koriste gas kripton i prozore od magnezijum fluorida, dok 11.7 eV lampe, koje poseduju veću energiju, koriste gas argon i litijum fluoridne prozore. Ovi prozori su meka stakla i vrlo su lomljivi. Oni su prilično skupi, i zahtevaju specijalni tretman i rukovanje. Slika 3 ilustruje tipični PID dizajn.



Slika 3. Tipična konfiguracija PID detektora

Par elektroda je postavljen u blizini prozora lampe gde se svetlost emituje. Elektrode se napajaju stabilnim DC naponom koji će generisati signale u slučaju bilo kakvih malih promena ako se jave u električnom polju. Kako se gasni molekuli kreću u području koje se zrači u prostoru između elektroda, oni bivaju jonizovani i slobodni elektroni se sakupljaju na elektrodi rezultujući tokom struje čija je jačina direktno proporcionalna gasnoj koncentraciji.

Različiti Jonizacioni Potencijali. Svaki gas poseduje svoj jedinstven *jonizacioni potencijal* (IP). Gasovi sa IP vrednostima ispod eV izlaza lampe će biti detektovani. Kod većine prenosivih instrumenata, 10.6 eV lampa je najčešće korišćena jer detektuje većinu isparivih organskih jedinjenja, i lampa se jednostavno čisti. Međutim, druge lampe su takođe dostupne, uključujući 10 eV, 9.5 eV, 8.4 eV, i 11.7 eV lampe. Većina proizvođača dizajnira instrumente sa komorom lampe koja dozvoljava jednostavnu izmenu lampi. Jonizacioni potencijali za većinu gasova je dat u dodatku II na kraju ove knjige.

Slede primeri detektabilnih gasova upotrebom različitih lampi:

1. Gasovi detektovani sa 9.5 eV lampom kao što su benzen, aromatična jedinjenja, amini.
2. Gasovi detektovani između 9.5 eV i 10.6 eV kao što su amoniak, etanol, aceton.
3. Gasovi detektovani između 10.6 eV i 11.7 eV kao što su acetilen, formaldehid, metanol.

Lampa od 9.5 eV će jonizovati gasove sa jonizacionim potencijalima ispod 9.5 eV a neće jonizovati gasove sa višim jonizacionim potencijalima. Sa druge strane, ako se koristi 11.7 eV lampa, gasovi sa jonizacionim potencijalima do 11.7 eV će biti jonizovani. Izmenjive lampe u nepoznatom gasnom uzorku pomažu da se uzorak može podeliti u grupe gasova.

Karakteristike

PID senzori nude brz odziv za detekciju većine isparivih organskih jedinjenja. Oni će detektovati sve gasove koji poseduju jonizacione potencijale jednake ili manje od eV izlaza njihovih lampi.

Korekcionni Factor. PID detektori se tipično kalibrišu izobutilenom, stabilnim gasom sa neznatno oštrim mirisom. Ovaj gas je jednostavan za rukovanje i može se skladištiti pri visokom pritisku, čime se obezbeđuje da se iz jedne kalibracione boce može izvršiti puno kalibracija. PID instrumenti tipično detektuju gasove pri niskim koncentracijama, i većina ovih gasova su normalno tečni rastvarači ili drugi gasovi koji nisu jednostavni za kalibraciju. Zbog toga, mnogo je jednostavnije kalibrisati ove instrumente upotrebom izobutilena kao kalibracionog gasa. Očitavanja za ostale gasove se izvode množenjem očitane vrednosti sa *korekcionnim faktorom*. Na primer, benzen ima korekcionni faktor od 0.5, što znači da očitavanje od 100 ppm izobutilena na senzoru prikazuje koncentraciju od 50 ppm benzena. Za amonijak, koji poseduje faktor odziva 10, očitavanje od 100 ppm na senzoru treba prikazati koncentraciju amonijaka od 1000 ppm. Proizvođači instrumenata tipično daju listu faktora korekcije uz svoje proizvode.

Bitna tačka koju treba upamtiti je da korekcionni faktori *nisu* absolutni, i podaci se mogu malo razlikovati od proizvođača do proizvođača. Zapravo, ovi faktori mogu čak varirati ponekad i od lampe do lampe, i rezultati mogu varirati u zavisnosti od kvaliteta UV izlaza lampe u vreme merenja. Zbog ovog, za najtačnija očitavanja za specifične gasove, neophodno je individualno kalibrisati gas od interesa.

PID instrumenti su veoma osetljivi na sastav gasova u uzorku. Rezultati će se puno razlikovati ako jedan koristi gas sa suvim azotom za balans za kalibraciju, od rezultata dobijenih kada se koristi vazduh kao balans. Iz ovog razloga, bitno je upotrebljavati izobutilen u vazduhu za kalibracioni gas kada se instrument koristi za kontrolu kvaliteta vazduha u prostoru ili za bezbednosne primene. Međutim, ipak će postojati naka greška jer je kalibraciona mešavina pod visokim pritiskom i suva je; zbog toga, ovo ne može identično zameniti atmosferski vazduh.

Nuliranje Instrumenata za Najbolje Rezultate. Generalno, visoka vlažnost smanjuje odziv do 30%, u poređenju sa suvim vazduhom. U suvom azotu, očitavanja su tipično 10-30% višlja nego u suvom vazduhu.

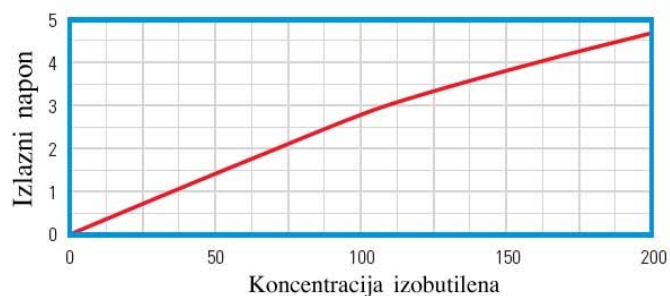
Ako sastojci u uzorkovanom gasu sadrže gasne komponente koje se mogu jonizovati ali su im jonizacioni potencijali iznad izlaznog potencijala detekcije lampe, i iako energija zračenja lampe neće jonizovati ove gasne molekule, UV zraci mogu biti rasuti i absorbovani, rezultujući manjim izlaznim očitavljem.

Ovo je poznato pod nazivom “*efekat gašenja*”. Na primer, u atmosferskom vazduhu, ovakvi “gaseći” gasovi su vodena para, ugljen dioksid, metan, ugljen monoksid, itd. Ovo je drugi razlog zašto je reprezentujući vazduh neophodan za nuliranje senzora i pripremu mešavine za kalibracioni gas. Česta praksa kalibracije instrumenta sa izobutilenom u mešavini sa vazduhom, bez vršenja korekcija, rezultuje netačnim očitavanjem.

PID senzori će prikazati različita nulta očitavanja kada se izlože azotu, suvom, čistom vazduhu, i atmosferski čistom vazduhu. Zbog toga, *najbolje je nulirati senzor pod istim uslovima koji su prisutni u primeni koja će se koristiti*. Čist, ambijentalni vazduh je, zbog toga, najbolji izbor za nulti vazduh kao i za spravljanje kalibracione mešavine gasova.

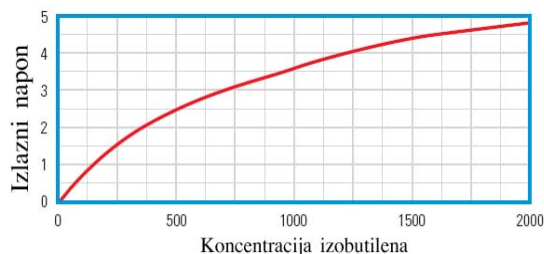
PID Karakteristike odziva.

Izlaz sa PID senzora je relativno linearan ispod 200 ppm, a detektorski izlaz postaje zasićen iznad 2000 ppm. Slike 4, 5, i 6 ilustruju krive odziva za 200 ppm, 2000 ppm, i 4000 ppm izobutilena u sobnom vazduhu.



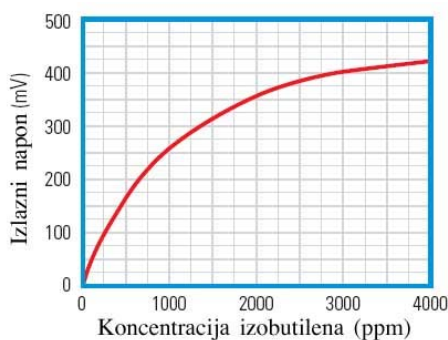
Slika 4. Nula do 200 ppm kriva

Zapazite da je 200 ppm kriva relativno linearna, dok na 2000 ppm krivoj, 1000 ppm daje izlaz od 3.6 volti i 2000 ppm daje izlaz od 4.8 volti. Dodatnih 1000 ppm daju samo 1.2 volti, ili jednu trećinu inicijalnih 1000 ppm. Sa 4000 ppm krive, možete videti da detektor postaje zasićen.



Slika 5. Nula do 2000 ppm kriva

Zbog toga, ova izlazna oblast ne obezbeđuje očitavanja sa dobrom rezolucijom.



Slika 6. Nula do 4000 ppm kriva

Primene

PID instrumenti nude vrlo brz odziv, visoku tačnost, i dobru osetljivost za detekciju niskih ppm isparivih organskih jedinjenja (VOCs). Glavni nedostatak ovih instrumenata je ta što PID lampa zahteva često čišćenje. Pošto je prozor lampe direktno izložen toku uzorka, stanje prozora je veoma kritično za tačna očitavanja, i prljavi prozor će dovesti do dosta različitih rezultata od onih koji se dobijaju sa čistim prozorom. Učestalost neophodnog čišćenja zavisi od uslova u toku uzorka.

Iz razloga što PID senzori zahtevaju periodično čišćenje i poseduju ograničeni životni vek, oni nisu praktični izbor za upotrebu kod stacionarnih monitora, koji kontinualno uzorkuju. Njihova upotreba je ograničena na prenosne modele koji se koriste samo za periodična očitavanja.

Životni vek Lampe. Životni vek lampe zavisi od tipa lampe. Generalno, 10.6 eV lampe imaju najduži životni vek, približno 6000 sati.

Lampe 11.7 eV imaju litijum fluoridne prozore koji propuštaju kraće UV talasne dužine svetlosti na 11.7 eV, što omogućuje detekciju mnogo više gasova u poređenju sa lampama sa nižom eV energijom. Međutim, intenzitet svetlosti koju emituju je slabiji od svetlosti koju emituju lampe niže eV energije. Slabija emisija energije znači i manji signal, što rezultuje manje stabilnim i više temperaturno-osetljivim instrumentom. Zbog toga, 11.7 eV lampe se tipično ne koriste za opšte primene. Dalje, litijum fluorid je higroskopan, što znači da kristali litijum fluorida privlače i absorbuju vlagu iz vazduha, dovodeći do degradacije prozora. Oni se takođe ne smeju izlagati rastvorima za čišćenje jer većina rastvarača sadrži male količine vode. Zbog toga je, specijalni, prah od finih čestica aluminijum oksida neophodan za čišćenje lampe.

Tipične specifikacije za PID instrumente

Detektor: 10,6 eV lampica bez elektroda
11,7 eV opcionalno

Vreme odziva: 3 sek. do 90% skale

Opsezi: 100 ppm, 1000 ppm, i 2000 ppm izobutilena ekvivalentno, automatski opseg

Osetljivost: 0,1 ppm izobutilena

Tačnost: 1-10%, zavisno od opsega

Temperaturni opseg: -20°C do +50°C

Vlažnost: 0-95% relativne vlažnosti, bez kondenzacije