

ДЕГРАДАЦІЯ, МЕТРОЛОГІЯ І СЕРТИФІКАЦІЯ СЕНСОРІВ

SENSOR'S DEGRADATION, METROLOGY AND CERTIFICATION

УДК 543.08

ИНДИКАТОРНЫЕ ФИЛЬТРЫ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ (За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

Б. М. Кац, Р. М. Длубовский, В. Н. Шевченко

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
Научно-исследовательский институт физики
65027 Одесса, ул. Пастера, 27. Тел. 0482-234267; E-mail: boris_kats@ua.fm

Аннотация

ИНДИКАТОРНЫЕ ФИЛЬТРЫ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Б. М. Кац, Р. М. Длубовский, В. Н. Шевченко

Разработана конструкция индикаторных фильтров для газовых сенсоров и показаны преимущества использования таких фильтров при сенсорном анализе многокомпонентных газовых смесей. В работе приведена таблица с указанием основных характеристик индикаторных адсорбентов, с помощью которых можно выбрать адсорбент, наиболее пригодный для решения конкретной аналитической задачи.

Ключевые слова: газовый сенсор, фильтр, индикаторный адсорбент.

Анотація

ИНДИКАТОРНИ ФІЛЬТРИ ДЛЯ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ

Б. М. Кац, Р. М. Длубовський, В. М. Шевченко

Розроблена конструкція індикаторних фільтрів для газових сенсорів та показані переваги застосування таких фільтрів при сенсорному аналізі багатоконпонентних газових сумішей. В роботі наведена таблиця, в якій наведені основні характеристики індикаторних адсорбентів, за допомогою яких можливо вибрати адсорбент, що найкраще придатний для вирішення конкретної аналітичної задачі.

Ключові слова: газовий сенсор, фільтр, індикаторний адсорбент.

Abstract**GAS SENSORS INDICATING FILTERS***B. M. Kats, R. M. Dlubovskiy, V. N. Shevchenko*

The gas sensors indicating filter construction has been developed and the advantages of these filters using under multicomponent gas mixtures sensor analysis are shown. The table was adduced in which the indicating adsorbents main characteristics are presented. It is possible to use these characteristics for choice of the adsorbent which is suitable for the concrete analytical task solution.

Key words: gas sensor, filter, indicating adsorbent.

В последние годы одним из основных направлений в аналитическом приборостроении является разработка новых газоанализаторов, обладающих высокой чувствительностью, быстродействием, стабильностью показаний, компактностью и высокой степенью автоматизации при простоте обслуживания и надежности в эксплуатации. Результаты многочисленных медикобиологических исследований показали, что некоторые органические и неорганические соединения вредно влияют на человеческий организм в значительно меньших количествах, чем это предполагалось несколько десятилетий назад, поэтому возникла необходимость создания новых миниатюрных переносных персональных газоанализаторов, обеспечивающих детектирование и определение этих соединений с более высокой точностью, в более широком интервале концентраций, более чувствительных и селективных, чем это было ранее. Несмотря на общий рост аналитической техники, доля таких анализов в общем объеме производимой техники находится на уровне 25-30%. Причина этого заключается, во-первых, в том, что темпы роста номенклатуры подлежащих определению веществ выше темпа роста анализаторов. Во-вторых, дело в специфике аналитических задач, так как недостаточно высокая селективность существующих газоанализаторов сильно ограничивает их возможности при анализе реальных многокомпонентных газовых смесей в производственных технологических процессах и при решении задач по мониторингу окружающей среды. Для контроля воздуха рабочей зоны применяют целевые газоанализаторы, т.е. для автоматического определения какого-либо вредного вещества создают соответствующий прибор, основанный на характерном специфическом признаке – физическом свойстве, однозначно

связанным с концентрацией. При этом с помощью разработанного газоанализатора обычно можно решить задачу только данного типа, и при введении в пробу новых компонентов приходится решать новую аналитическую задачу, связанную с нахождением новых специфических признаков, либо доказывать метрологическую приемлемость старого прибора в новых условиях.

Как известно, основные характеристики газоанализаторов определяются прежде всего свойствами газочувствительных элементов – сенсоров. Полупроводниковые, оптические, термохимические, электрохимические и другие сенсоры, которые используются в настоящее время в газовом анализе, неоспоримо обладая целым рядом положительных качеств, тем не менее во многих случаях не позволяют с достаточной степенью точности идентифицировать индивидуальные компоненты смеси газов с близкими физико-химическими характеристиками [1-3]. Кроме того, необходимо учитывать, что целый ряд газообразных соединений серы, хлора, фосфора, фтора и других веществ являются каталитическими ядами и приводят к достаточно быстрой необратимой деградации поверхностных структур, отвечающих за чувствительность таких сенсоров.

Одним из путей выхода из сложившейся ситуации в целях защиты поверхности сенсора и расширения возможностей сенсорного анализа многокомпонентных газовых смесей является использование специальных фильтров, которые устанавливаются непосредственно перед сенсором и содержат материал, активно поглощающий неизмеряемые компоненты газовой смеси. Сведения о конструкции и составе поглотителей в таких фильтрах, которые используются в серийных газоанализаторах, весьма ограничены и противоречивы [4-8].

В таких фильтрах мешающие определению измеряемого компонента газы удаляют путем пропускания через слой пористого носителя (силикагель, фарфор, шамот, пемза, стекловата и т.п.), пропитанного химреагентами. Опыт эксплуатации таких фильтров показал, что они имеют ряд серьезных недостатков и неполностью удовлетворяют следующим основным требованиям, которые, на наш взгляд, следует предъявлять к подобного рода устройствам:

- сохранность представительности пробы;
- количественное удаление мешающих примесей;
- постоянство характеристик при работе в широком диапазоне температур, влажности и концентраций измеряемого и удаляемого газов;
- малые величины времени отклика и времени восстановления;
- длительное время хранения фильтра;
- надежный контроль за своевременной заменой фильтра.

Последнее требование обусловлено тем, что концентрация мешающих примесей в реальных газовых смесях практически никогда неизвестна, так что замена известных фильтров (без индикации) производится вслепую.

Для удовлетворения указанных требований нами были разработаны фильтры нового поколения – индикаторные фильтры, пригодные для защиты и повышения селективности газовых сенсоров. Принципиальная схема индикаторного фильтра показана на рис. 1. Такой фильтр размещают в составе газоаналитического прибора непосредственно перед сенсором, так что в процессе анализа газовая смесь в полном объеме проходит через фильтр, в котором происходит количественное поглощение мешающих примесей. К таким примесям относятся как те вещества, которые влияют на показания аналитического прибора, так и те вещества, которые отравляют поверхность сенсора. Поглощение мешающих примесей сопровождается изменением цвета индикаторного адсорбента 7, что можно визуально наблюдать через прозрачные стенки корпуса 1. В процессе такого поглощения происходит изменение объема зерен индикаторного адсорбента 7, которое компенсируется с помощью пружины 6, что обеспечивает устойчивую работу фильтра на протяжении его эксплуатации в режиме фронтальной хроматографии.

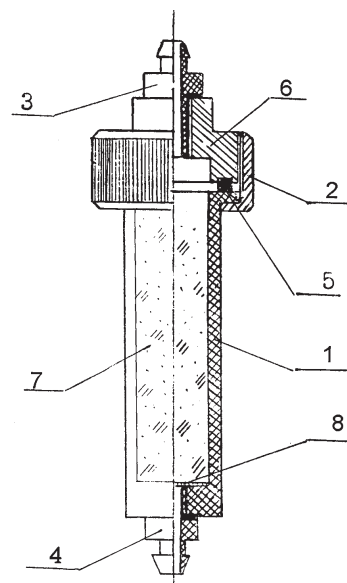


Рис. 1. Принципиальная схема индикаторного фильтра: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – выходной патрубок; 4 – входной патрубок; 5 – сетка; 6 – пружина; 7 – индикаторный адсорбент; 8 – сетка

Расчетное время защитного действия τ_p , (т.е. время работы фильтра до момента появления мешающего компонента за слоем адсорбента) для всех типов фильтров можно определять по формуле:

$$\tau_p = \frac{a \cdot S}{\beta \cdot C} H,$$

где a – поглощательная способность адсорбента, $\text{г}/\text{м}^3$; S – площадь сечения, м^2 ; H – высота слоя поглотителя, м ; β – объемная скорость газо-воздушного потока, $\text{м}^3/\text{мин.}$, а C – концентрация поглощаемого газа, $\text{г}/\text{м}^3$.

Зная величину τ_p для данной концентрации C_1 , легко рассчитать значение τ_p для любой другой концентрации C_2 с помощью известного соотношения: $C\tau_p \approx \text{const}$. Указанная зависимость графически изображается гиперболической кривой (рис. 2). Такие кривые, рассчитанные на основе экспериментальных данных, можно использовать для правильного выбора и оценки эксплуатационных характеристик данного фильтра при решении конкретной аналитической задачи. Практически замену индикаторного фильтра рекомендуется производить после того, как время его эксплуатации достигнет величины $0,9 \tau_p$, о чем свидетельствует изменение цвета индикаторного адсорбента на высоту $0,9 H$. Для удобства эксплуатации на корпусе индикаторного фильтра нанесена специальная

отметка, которая соответствует указанной высоте и визуально свидетельствует о необходимости замены индикаторного адсорбента.

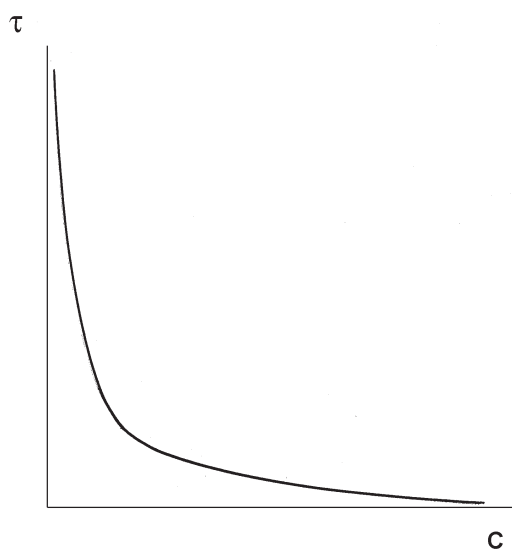


Рис. 2. Обобщенная зависимость времени защитного действия фильтра τ_p от концентрации поглощаемого вещества C

Очевидно, что основные характеристики индикаторных фильтров определяются прежде всего свойствами индикаторных адсорбентов, которые используются для снаряжения таких фильтров. В лаборатории физики и химии сорбционных процессов НИИ физики ОНУ им И. И. Мечникова на протяжении ряда лет проводятся работы по синтезу индикаторных адсорбентов марки “Индисорб”. Эти адсорбенты представляют собой полимерные гранулы, поглощательная способность которых обусловлена наличием химически активных групп и может регулироваться на стадии синтеза данного полимера [9]. Такие поглотители имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционными: они нетоксичны, не расплываются на воздухе, обладают стабильными адсорбционными характеристиками в широком диапазоне температур и влажности, а также имеют длительные сроки эксплуатации и хранения. Еще одним существенным отличием индикаторных адсорбентов марки “Индисорб” является способность постоянно изменять свой первоначальный цвет в процессе поглощения того или иного вещества, что дает возможность производить своевременную замену адсорбентов в составе фильтра во время его эксплуатации.

Стиролдивинилбензолная основа полимерных гранул индикаторных адсорбентов марки

“Индисорб” имеет развитую макропористую структуру (размер пор > 100 нм) и, в отличие от микропористых химических аналогов (размер пор 1-10 нм), не оказывает существенного влияния на процесс адсорбции. Связывание неизмеряемого газа происходит за счет протекания специфических химических реакций на активных функциональных группах различной природы, в состав которых в зависимости от решаемой задачи вводились ионы переходных металлов, легко окисляемые в газовой фазе неорганические анионы, органические кислотнo-основные и комплексообразующие индикаторы и другие соединения, вступающие в реакции окисления-восстановления, комплексообразования или солеобразования, которые сопровождаются образованием окрашенных продуктов реакции. Таким образом, применение индикаторных адсорбентов марки “Индисорб” обеспечивает количественное связывание мешающих примесей за счет протекания химических реакций и практически не влияет на концентрацию измеряемого вещества.

Понятно, что для связывания мешающих примесей различной химической природы необходимо использовать индикаторные адсорбенты марки “Индисорб”, содержащие различные функциональные группы. Например, для селективного поглощения аммиака и аминов из газовой смеси, содержащей подлежащие аналитическому определению CO , N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 , NO либо C_nH_m , необходимо использовать индикаторный адсорбент марки “Индисорб-1”, представляющий собой стиролдивинилбензолный сополимер с функциональными группами $-SO_3H^+$. В результате поглощения мешающих примесей данный адсорбент изменяет свой цвет с белого на синий. В том случае, если указанный аналит в качестве мешающей примеси содержит сероводород, необходимо использовать индикаторный адсорбент марки “Индисорб-2”, представляющий собой стиролдивинилбензолный сополимер с функциональными группами $-SO_3Cu^{2+}$. Этот адсорбент в результате поглощения мешающей примеси изменяет свой цвет с голубого на черный. Номенклатура и основные технические характеристики индикаторных адсорбентов марки “Индисорб” приведены в таблице, которая позволяет осуществлять правильный выбор индикаторного адсорбента, пригодного для решения конкретной аналитической задачи.

Таблица

Основные характеристики и динамическая активность, a (мг/см³) индикаторных адсорбентов марки Индисорб

Марка	Поглощаемый газ	Анализируемый газ	Изменение цвета	a
Индисорб-1	NH ₃ и амины	CO, N ₂ , O ₂ , H ₂ , CO ₂ , NO, C _n H _m	Белый-синий	30
Индисорб-2	H ₂ S	CO, N ₂ , O ₂ , H ₂ , CO ₂ , NO, C _n H _m	Голубой-черный	35
Индисорб-3	SO ₂	H ₂ S	Синий-желтый	35
Индисорб-4	H ₂ S	SO ₂	Белый-черный	25
Индисорб-5	HCl, HCN, HF, SiF ₄ , Cl ₂ , SO ₂ , NO ₂	CO, N ₂ , O ₂ , H ₂ , NH ₃ , NO, C _n H _m	Синий-желтый	40-90
Индисорб-6	H ₂ O	CO, N ₂ , O ₂ , H ₂ , NO, C _n H _m	Синий-розовый	100
Индисорб-7	H ₂ S	Меркаптаны	Белый-желтый	15
Индисорб-8	Cl ₂ , I ₂ , Br ₂ , O ₃ , NO ₂	CO, N ₂ , O ₂ , H ₂ , CO ₂ , NO, C _n H _m	Белый-коричневый	55-75
Индисорб-9	NH ₃	H ₂ S	Красный-желтый	50
Индисорб-10	PH ₃	CO, N ₂ , O ₂ , H ₂ , CO ₂ , C _n H _m	Белый-черный	18
Индисорб-11	O ₃	SO ₂	Серый-желтый	25

Селективность, поглотительная способность, колористические свойства адсорбентов, влияние влажности и концентрации измеряемого и анализируемого газа оценивались в процессе испытаний на специальном газодинамическом стенде, принципиальная схема которого приведена на рис. 3. Кроме того, для каждой марки индикаторного адсорбента оце-

нивалось время запаздывания Δt_1 и Δt_2 , вносимое соответствующим фильтром при циклическом изменении входной концентрации измеряемого газа (рис. 4). Указанные величины Δt_1 и Δt_2 необходимо учитывать при расчете времени отклика $t_{0,9}$ и времени восстановления $t_{0,1}$ сенсора при работе с индикаторным фильтром.

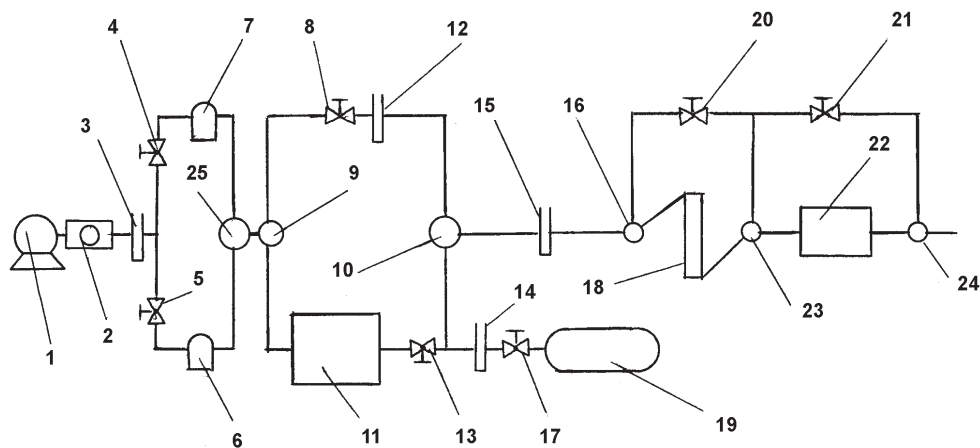


Рис. 3. Принципиальная схема испытательного стенда для определения основных характеристик индикаторных фильтров: 1 – побудитель расхода; 2 – стабилизатор расхода; 3, 12, 14, 15 – расходомер; 4, 5, 8, 13, 17, 20, 21 – вентиль; 9 – гигрометр; 10, 25 – смеситель; 11 – установка “Микрогаз”; 15, 23, 24 – трехходовой вентиль; 18 – фильтр; 19 – баллон с газовой смесью; 22 – газоанализатор

Проведенные исследования показали, что указанные в Таблице индикаторные адсорбенты марки “Индисорб” стабильно работают в широком диапазоне значений относительной влажности (5 – 98%) и концентраций поглощаемых газов (1 – 5000 ppm), а также обладают четким цветовым переходом при поглощении соответствующий мешающей примеси, что

позволяет рекомендовать использовать указанные адсорбенты для снаряжения индикаторных фильтров для газовых сенсоров.

Еще одной областью применения индикаторных фильтров является снаряжение специальных устройств для получения “чистого воздуха” для градуировки и установки нуля газоанализаторов. Роль этих устройств часто

недооценивается, однако, как хорошо известно из практики, надежная и долговременная эксплуатация газоанализаторов во многом зависит именно от совершенства и стабильности работы таких устройств.

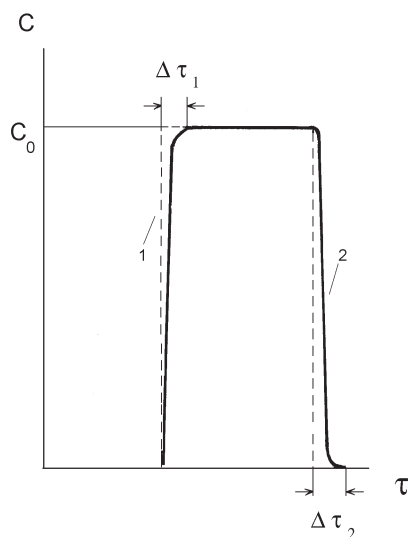


Рис. 4. Принципиальная схема расчета времени запаздывания $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$, вносимого индикаторным фильтром при циклическом изменении входной концентрации измеряемого газа

В заключение отметим, что индикаторные адсорбенты марки “Индисорб” можно использовать также для изготовления фильтров для газоанализаторов с диффузионным забором пробы (сенсор помещен в анализируемую газовую среду). В этом случае фильтры выполняются в виде селективных плоских мембран толщиной 1-5 мм. Такие мембраны изготавливают путем нанесения мелкодисперсных адсорбентов марки “Индисорб” на газопроницаемую подложку, представляющую собой волокнистый материал марки ФП, либо путем прессования полых полиакрилонитрильных волокон, содержащих внутри мелкодисперсный адсорбент. Полученные таким образом диффузионные фильтры обладают достаточно малым газодинамическим сопротивлением и сохраняют индикаторные свойства, характерные для использованного адсорбента.

Выводы

На основе новых полимерных индикаторных адсорбентов марки “Индисорб” разработана конструкция и проведены испытания индикаторных фильтров для газовых сенсоров,

использование которых существенно расширяет возможности сенсорного анализа многокомпонентных газовых смесей. Предлагаемые фильтры существенно продлевают срок жизни сенсоров, предотвращая их деградацию за счет отравления каталитическими ядами, а также открывают возможность проведения анализа многокомпонентных газовых смесей с помощью приборов, сочетающих в себе набор селективных фильтров и неселективный датчик с микропроцессором. Использование индикаторных адсорбентов позволяет существенно повысить надежность систем получения “чистого воздуха” для градуировки и установки нуля, в которых применяются традиционные промышленные адсорбенты, не имеющие собственной индикации отработки.

Список литературы

1. Jimnez I., Villa A., Calveras A.C., Morante J.R. Gas-Sensing Properties of Catalytically Modified WO_3 with Copper and Vanadium for NH_3 Detection // IEEE Sensors Journal. 2005. — Vol. 5, N 3. — P. 385-391.
2. Бугайова М.Е., Коваль В.М., Лазоренко В.Й., Лашкарьов Г.В., Карпина В.А., Храновський В.Д. Газові сенсори на основі оксиду цинку // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. — 2005. — № 3. — С. 34-42.
3. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Мультисенсорные системы типа электронный язык — новые возможности создания и применения химических сенсоров // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 2. — С. 141-150.
4. Таланчук П.М., Голубков С.П., Маслов В.П. Сенсоры в контрольно-измерительной технике. — К.: Техника, 1991. — 175 с.
5. Беккер А.А., Агаев Т.Б. Охрана и контроль загрязнения природной среды. — Ленинград: Гидрометеиздат, 1989. — 286 с.
6. Каловода Р., Зыка Я., Штулик К. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. — М.: Химия, 1990. — 240 с.
7. Агасян П.К. Методы определения газообразных загрязнений в атмосфере. — М.: Наука, 1979. — 263 с.
8. Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — М.: Химия, 1991. — 368 с.
9. Белякова Л.Д. Регулирование адсорбционных и хроматографических свойств полимерных адсорбентов изменением их пористой структуры // Успехи химии. — 1991. Т. 60, № 2. — С. 374-397.