РАЗРАБОТКА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СЕЛЕКТИВНОГО ДАТЧИКА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПАРОВ АЦЕТОНА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Холмирзаев Ф.Ф.,

Ассистент, Самаркандский государственный университет

Эшкобилова М.Е.

Доцент, Самаркандский государственный медицинский университет

Аннотация. В результате проведённых исследований разработан метод селективного определения ацетона с использованием полупроводниковых датчиков, объединённых в единый блок и содержащих катализаторы, обладающие высокой активностью по отношению к компонентам анализируемой газовой смеси. Установлены основные метрологические характеристики разработанного датчика. Абсолютная и относительная погрешности определения ацетона, а также вариация аналитического сигнала не превышают значений, установленных требованиями Государственного стандарта ГОСТ 13320-81. Суммарная погрешность измерений при доверительной вероятности 0,95 соответствует требованиям ГОСТ 52033-2003, предъявляемым к приборам данного типа, и в исследованном диапазоне концентраций не превышает ±1,5 %. Полученные результаты свидетельствуют о высокой чувствительности, селективности и метрологической надёжности разработанного полупроводникового датчика при контроле паров ацетона.

Ключевые слова: ацетон, полупроводниковый датчик, катализатор, чувствительность, селективность, динамические характеристики, абсолютная погрешность, относительная погрешность, вариация аналитического сигнала.

DEVELOPMENT OF A SEMICONDUCTOR-BASED SELECTIVE SENSOR FOR MONITORING ACETONE VAPORS AND DETERMINATION OF ITS METROLOGICAL CHARACTERISTICS

Xolmirzaev F.F.

Assistant, Samarkand State University

Eshkobilova M.E.

Associate Professor, Samarkand State Medical University

Abstract. As a result of the studies conducted, a method for the selective determination of acetone was developed using semiconductor sensors combined into a single unit and containing catalysts with high activity toward the components of the analyzed gas mixture. The main metrological characteristics of the developed sensor were determined. The absolute and relative errors in acetone determination, as well as the variation of the analytical signal, do not exceed the values established by the requirements of the State Standard GOST 13320-81. The total measurement error at a confidence probability of 0.95 complies with the requirements of GOST 52033-2003 for instruments of this type and, within the studied concentration range, does not exceed ±1.5%. The results obtained demonstrate the high sensitivity, selectivity, and metrological reliability of the developed semiconductor sensor for monitoring acetone vapors.

Keywords: acetone, semiconductor sensor, catalyst, sensitivity, selectivity, dynamic characteristics, absolute error, relative error, analytical signal variation.

Введение. Ацетон является легковоспламеняющимся веществом, а его пары в смеси с воздухом при определённых концентрациях могут образовывать взрывоопасные смеси [1]. Воздействие высоких концентраций паров ацетона может оказывать негативное влияние на центральную нервную систему человека [2]. Поэтому для обеспечения безопасности производственных процессов на предприятиях, где используется ацетон, необходимы высокочувствительные и быстродействующие методы контроля его концентрации в воздухе [3]. Решение данной задачи возможно посредством создания надёжных датчиков и газоанализаторов, обладающих необходимыми метрологическими характеристиками. Полупроводниковые датчики и газоанализаторы относятся к перспективным средствам контроля горючих и токсичных компонентов газовых смесей, в том числе паров ацетона [4–6].

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Для обеспечения селективного определения ацетона был разработан подход, основанный на использовании нескольких чувствительных элементов, содержащих катализаторы с различной активностью по отношению к компонентам анализируемой газовой смеси. С использованием разработанных катализаторов были изготовлены селективные полупроводниковые сенсоры ацетона, включающие два чувствительных элемента — измерительный и компенсационный — и два резистора, соединённых в мостовую схему.

Состав измерительной газочувствительной плёнки сенсора — $SiO_2/(1{,}0TiO_2 + 0{,}75CuO)$, тогда как состав компенсационного элемента — $SiO_2/(0{,}25Fe_2O_3 + 0{,}10Ni_2O_3)$.

Разработанные датчики обеспечивают контроль микро- и макроконцентраций ацетона в газовой смеси. При поступлении анализируемой газовой смеси в измерительную камеру измерительный элемент датчика формирует аналитический сигнал в присутствии CO, H_2 и ацетона, тогда как компенсационный элемент формирует сигнал преимущественно в присутствии CO. В выбранных экспериментальных условиях углеводороды практически не окисляются ни на измерительном, ни на компенсационном элементе. В результате разность сигналов измерительного и компенсационного элементов определяется преимущественно концентрацией ацетона в анализируемой газовой смеси.

В соответствии с требованиями безопасности при работе с ацетоном для разработанного датчика были определены следующие основные характеристики:

а) зависимость аналитического сигнала датчика от температуры чувствительного элемента, регулируемой изменением напряжения, подаваемого на нагревательный элемент;

б) динамические характеристики датчика, включая время отклика и время восстановления сигнала;

в) селективность датчика по отношению к определяемому компоненту — ацетону;

г) стабильность выходного сигнала при постоянной концентрации ацетона в течение заданного интервала времени.

Оптимальное напряжение питания датчика было установлено экспериментально. При этом были исследованы его динамические и градуировочные характеристики, селективность и стабильность аналитического сигнала. В исследованиях использовали разработанный газоанализатор ацетона, в состав которого входил блок селективных полупроводниковых датчиков. Для проведения испытаний была использована партия из пяти полупроводниковых датчиков ацетона. Испытания проводили в соответствии с разработанной методикой, что позволило определить оптимальные условия работы датчиков и установить их аналитические и метрологические характеристики. Все эксперименты выполняли с использованием средств измерений и оборудования, прошедших метрологическую поверку и имеющих соответствующие свидетельства о поверке.

Температура газочувствительного слоя определяется величиной напряжения, подаваемого на нагревательный элемент датчика. Поэтому при разработке полупроводниковых датчиков исследуют влияние напряжения питания на величину аналитического сигнала и устанавливают его оптимальное значение. Зависимость аналитического сигнала полупроводникового датчика ацетона (ЯОС-Ац) от напряжения питания исследовали в диапазоне 1,0–3,5 В.

Эксперименты по выбору оптимального напряжения питания проводили в нормальных условиях с использованием газовоздушной смеси, содержащей ацетон в концентрации 100 мг/м³. По результатам проведённых исследований установлено оптимальное значение напряжения питания датчика. Оптимальное напряжение питания полупроводникового датчика ацетона (ЯОС-Ац) составляет 2,2 В. При увеличении или уменьшении

напряжения питания относительно оптимального значения величина полезного аналитического сигнала снижается, что приводит к ухудшению чувствительности и селективности определения ацетона.

С учётом предполагаемых областей применения разработанного датчика и токсичности ацетона одним из важных требований является высокая скорость отклика. Поэтому датчик ацетона должен обладать удовлетворительными динамическими характеристиками, обеспечивающими быстрое установление аналитического сигнала при изменении концентрации определяемого компонента.

Исследование динамических характеристик разработанного датчика ацетона проводили путём изучения его переходных характеристик при резком изменении концентрации ацетона на входе датчика. В экспериментах использовали газовоздушные смеси с концентрацией ацетона 75 и 150 мг/м³. Изменение аналитического сигнала датчика непрерывно регистрировали с помощью самописца КСП-4. Момент изменения концентрации ацетона на входе датчика фиксировали на регистрирующей ленте и принимали за начальную точку отсчёта при определении времени отклика.

Перед началом измерений устанавливали исходный (фоновый) сигнал датчика. Для этого пять полупроводниковых датчиков ацетона последовательно продували очищенным аргоном или азотом в течение 10 мин. Значения сигнала, соответствующие сопротивлению газочувствительного слоя, регистрировали с помощью вольтметра В7-35.

Время отклика ЯОС-Ац определяли как интервал времени от момента подачи газовоздушной смеси с заданной концентрацией ацетона на вход датчика до достижения аналитическим сигналом установленного уровня от конечного значения. Полученные результаты использовали для оценки быстродействия разработанного датчика.

Изменение концентрации на входе в YUS-Ac также было зафиксировано на ленте и принято за отправную точку для расчета времени.

Эксперименты проводились в нормальных условиях (температура 20 °

С, атмосферное давление 730 мм рт. ст. и относительная влажность 60%).

В экспериментах каждая контрольная точка в диапазоне измерений характеризовалась шестью значениями: тремя прямыми — временем достижения максимального значения и тремя обратными — временем возврата к исходному значению. После того, как аналитический сигнал датчиков устанавливал постоянное значение, в качестве динамических показателей полупроводникового датчика ацетона определялись следующие параметры:

$t_{0.1}$ - время начала сигнала (время, необходимое для достижения сигналом 10% от его значения), с;

$t_{0,65}$ – время постоянной сигнала (время, необходимое для достижения сигналом 65% от его значения), с;

$t_{0,9}$ – время стабилизации сигнала (время, необходимое для достижения 90% значения), с;

t_{full} – время полного измерения (время, необходимое для достижения сигналом максимального значения), с.

Установлено, что время достижения заданного уровня аналитического сигнала полупроводникового датчика зависит от условий термической обработки газочувствительной плёнки. Для датчика ацетона данный показатель исследовали при температурах термической обработки в диапазоне 250–850 °С. Зависимость времени отклика ($\mathbf{t_{0,9}}$) датчика ЯОС-Ац на основе $SiO_2/(TiO_2 + 0{,}75CuO)$ от температуры термической обработки газочувствительной плёнки представлена на рисунке 4.2.

Для датчика на основе $SiO_2/(TiO_2 + 0{,}75CuO)$ минимальное значение времени отклика составляет около 14 с, что соответствует температуре термической обработки 550 °С. При этом дальнейшее повышение температуры обработки практически не приводит к сокращению времени отклика. С учётом установленной зависимости сенсорных характеристик от структуры и пористости газочувствительного материала можно предположить, что при температуре около 500–550 °С формируется

оптимальная пористая структура чувствительного слоя, обеспечивающая эффективный доступ молекул ацетона к активным центрам поверхности и, как следствие, высокую скорость формирования аналитического сигнала.

Для оценки воспроизводимости аналитического сигнала исследования проводили при постоянной концентрации ацетона 100 мг/м³. Количество параллельных определений составляло пять. Испытания одновременно проводили на пяти полупроводниковых датчиках. В процессе измерений аналитический сигнал каждого датчика регистрировали с помощью регистрирующего потенциометра. Полученные результаты использовали для оценки воспроизводимости аналитического сигнала. Результаты исследования показали, что разработанный датчик, содержащий два чувствительных элемента — измерительный и компенсационный, — характеризуется хорошей селективностью и воспроизводимостью аналитического сигнала. Одной из важнейших характеристик газоаналитических приборов является селективность определения целевого компонента в присутствии других компонентов анализируемой газовой смеси. В разработанном полупроводниковом датчике селективность определения ацетона обеспечивалась оптимальным выбором температуры работы чувствительного элемента и использованием соответствующих каталитически активных компонентов. Исследование селективности разработанного датчика проводили с использованием стандартных газовых смесей, соответствующих требованиям нормативных документов, предъявляемым к газоаналитическим приборам. Испытания выполняли при температуре 350 °С. Селективность полупроводникового датчика ацетона определяли в присутствии водорода, оксида углерода и метана. Смесь № 1, содержащую ацетон и воздух, подавали на датчик в течение 5 мин, после чего аналитический сигнал регистрировали цифровым вольтметром. Затем на датчик подавали смесь № 2, содержащую ацетон, водород и воздух, и через 5 мин повторно регистрировали значение сигнала. Аналогичным образом

определяли аналитические сигналы для смеси № 3, содержащей ацетон, оксид углерода и воздух, и смеси № 4, содержащей ацетон, метан и воздух.

Согласно полученным результатам, присутствие оксида углерода в концентрации до 830 мг/м³, водорода — до 604 мг/м³ и метана — до 540 мг/м³ в газовой смеси, содержащей ацетон и воздух, не оказывает существенного влияния на аналитический сигнал разработанного датчика. Это свидетельствует о высокой селективности датчика по отношению к ацетону в исследованных условиях.

Таким образом, разработан полупроводниковый датчик, обеспечивающий селективное определение ацетона в многокомпонентных газовоздушных смесях, содержащих водород, монооксид углерода и метан одновременно с ацетоном. Разработанный датчик может быть использован для контроля состава природных и технических газовых смесей, а также газообразных выбросов промышленных предприятий. В исследованном диапазоне расхода газовой смеси 5–50 л/ч изменение расхода не оказывает существенного влияния на аналитический сигнал датчика. Установлено также, что величина выходного сигнала практически не зависит от пространственной ориентации датчика и угла его наклона. Это позволяет рассматривать разработанный датчик как самостоятельное средство газового анализа в соответствии с требованиями соответствующего нормативного документа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан полупроводниковый метод селективного определения ацетона и на его основе создан полупроводниковый датчик для контроля содержания ацетона в воздухе замкнутых экологических систем, атмосферном воздухе и выдыхаемом воздухе человека. Установлено, что погрешность определения ацетона не превышает 1,5 %. Изучены процессы каталитического окисления горючих компонентов газовых смесей (H_2, CO, CH_4 и ацетона) кислородом воздуха в присутствии оксидов металлов. На основании полученных результатов в качестве оптимального

нанокомпозитного материала для газочувствительного элемента полупроводникового датчика ацетона выбран материал состава $SiO_2/(TiO_2 + 0{,}75CuO)$. Экспериментально подтверждена возможность создания высокоселективных полупроводниковых датчиков на основе нанокомпозитных материалов, обладающих различной каталитической активностью по отношению к компонентам газовых смесей. Установлено, что использование измерительного и компенсационного чувствительных элементов позволяет повысить селективность определения ацетона в многокомпонентных газовоздушных смесях.

Основные метрологические характеристики разработанного селективного полупроводникового датчика ацетона определены экспериментально. Установлено, что погрешность определения не превышает 1,5 %, относительное стандартное отклонение Sr — 0,05, а время отклика $t_{0,9}$ составляет около 14 с. Полученные результаты подтверждают перспективность применения разработанного датчика для оперативного и селективного контроля паров ацетона в газовых смесях.

Литература

1. ГОСТ 2768–84. Ацетон технический. Технические условия.

2. ГОСТ 12.1.007–76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с изменениями № 1, 2).

3. ГОСТ 32419–2013. Классификация химической опасности. Общие требования.

4. ГОСТ 32423–2013. Классификация опасности смесевой химической продукции по воздействию на организм человека.

5. Абдурахманов Е., Муродова З.Б., Эшкобилова М.Е., Сидикова К.Г. Разработка селективного сенсора для определения водорода // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 839, No. 4. Art. 042086.

6. Эшкобилова М.Э., Бегимкулов Ю.Н., Насимов А.М. Метан-определяющий термокаталитический датчик: некоторые метрологические характеристики // Научный информационный бюллетень. Химия. 2018. С. 135–140.