

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ ЭТАНОЛА

Л.Ж. Яхшиликowa, З.Б. Муродова, Э. Абдурахманов

Самаркандский государственный университет. E-mail: Ergash50@yandex.ru

Аннотация. В работе разработан селективный метод полупроводникового определения этанола, основанный на использовании чувствительных элементов сенсоров, содержащих полупроводниковых оксидов металлов. Разработанные высокоселективные полупроводниковые сенсоры обеспечивают определение паров этанола в выдыхаемом человеком воздухе и технологических газовых смесях в широких диапазонах его концентрации. Изучено влияние различных факторов на метрологические, эксплуатационные и другие характеристики полупроводникового сенсора этанола.

Ключевые слова. Этанол, воздух, мониторинг, полупроводниковый метод, портативность, ресурс работы, селективность, чувствительность, точность, быстроедействие

Количество этанола в выдыхаемом человеком воздухе является важнейшим индикатором и процедурным звеном освидетельствования состояния опьянения в медико-оздоровительных учреждениях и дорожно-потрульной службе. Также смесь паров этилового спирта в воздухе взрывоопасен. В связи с этим, контроль за его концентрацией в газовой смеси представляет собой одной из важнейших задач техники безопасности, решения различных экологических и медицинских проблем. Из всех используемых в практике аналитической химии методов мониторинга содержания этанола наиболее широко применяются химические, газохроматографические, полупроводниковые и термокаталитические методы [1-5].

Наибольшую точность измерения концентрации этилового спирта из парогазовой смеси получается газовой хроматографией. Однако этот метод требует достаточно громоздкой и дорогой аппаратуры, а также подготовки высококвалифицированного специалиста. В практике контроля паров этилового спирта также используются полупроводниковые методы. Преимуществами полупроводникового метода и созданного на его основе газоанализатора являются простота в эксплуатации, портативность, большой ресурс работы, высокая чувствительность, точность и быстроедействие. В связи с этим, разработка высокоселективных полупроводниковых методов и создание на их основе доступных и высокочувствительных приборов мониторинга этанола является первоочередной и актуальной задачей современной аналитической химии.

В представленной работе приведены результаты исследований полупроводниковых методов и создание на их основе селективных сенсоров паров этанола в выдыхаемом человеком воздухе и технологических газах.

Используя подобранных катализаторов и оптимизированных условий проведения анализа, был изготовлен полупроводниковый сенсор (ППС) для селективного определения содержания этанола в смеси газов. Разработанный сенсор обеспечивают контроль концентраций этанола в смеси газов. Испытаниям подвергались образцы полупроводниковых сенсоров, используемых для контроля содержания этанола в выдыхаемом человеком воздухе человека, в атмосферном воздухе и технологических газах.

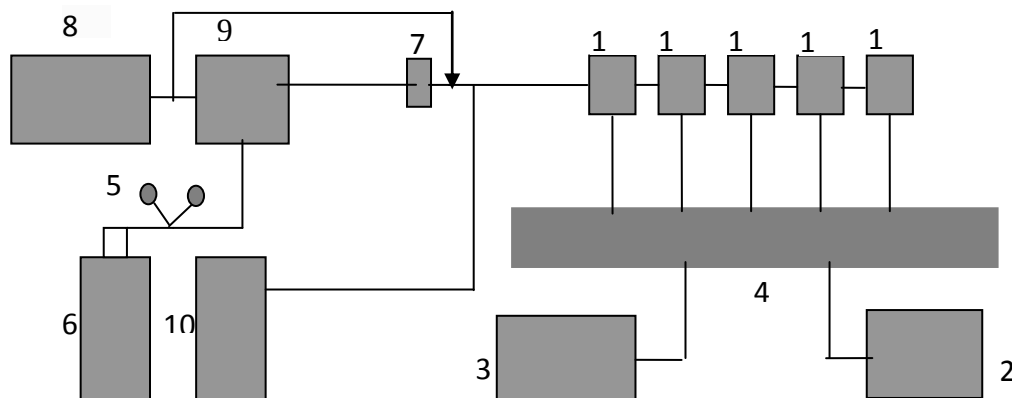


Рис. 1. Схема установки для испытания полупроводникового сенсора

1-полупроводниковый сенсор; 2-милливольтметр; 3- источник постоянного тока; 4- пульт управления; 5-редуктор; 6-баллон со стандартным газом; 7-трехходовой кран; 8-генератор чистого воздуха; 9-генератор-разбавитель; 10-компрессор.

Эксперименты по установлению значений параметров разработанного сенсора проводили на установке схема, которой приведена, на рисунке 1.

Программа испытания сенсора в рабочем режиме включала специальные эксперименты, связанные с установлением времени готовности прибора, динамических и градуировочных характеристик, а также выявлением степени его селективности.

Величина сигнала и селективность полупроводникового сенсора зависят от температуры на поверхности чувствительного элемента, изменение которого обеспечиваются величиной тока питания сенсора. Увеличение температуры чувствительных элементов выше оптимального приводит к окислению неизменяемых компонентов на поверхности газочувствительного слоя сенсора. Уменьшение температуры, соответственно, снижает активность каталитического покрытия газочувствительного элемента сенсора. Таким образом, увеличение и уменьшение температуры на поверхности чувствительного элемента сопровождаются уменьшением величины полезного сигнала сенсора. В опытах использовали парогазовой смесь с содержанием этанола 350 мг/м³. Полученные при этом результаты показывают, что питания обеспечивающей оптимальной температуры на поверхности чувствительного элемента полупроводникового сенсора равно на 3,1 В.

Поэтому все последующие опыты по определению концентрации этанола проводились при этих оптимизированных значениях питания сенсора.

Одним из основных требований, предъявляемых к сенсорам токсичных и взрывоопасных компонентов, является обеспечение экспрессности определения компонента, (т.е. небольшое время переходного процесса), устанавливаемой изучением их динамических характеристик.

Проверка динамических характеристик разработанного сенсора этанола включает в себя изучение его временных характеристик, то есть время переходных процессов. Перед началом испытания сенсора необходимо установить значение выходного (фонового) сигнала, для этого в течение 10 мин через пяти последовательно подключенных полупроводниковых сенсоров подавался очищенный воздух, и сигналы сенсоров регистрировались с помощью КСП-4 и цифрового вольтметра В7-35. В экспериментах использовались ППС с концентрацией этанола 100 мг/м³. Проверка динамических характеристик сенсора сопровождалась непрерывной записью переходного процесса диаграммной ленты самопишущего прибора, скорость движения которой, была выбрана такой, при которой график переходного процесса был адекватным ГОСТу 133220-81 "Газоанализаторы, промышленные автоматические". Общие технические параметры сенсора укладывались на отрезке диаграммной ленты, длиной 15 см.

Изменение концентрации спирта на входе сенсора отмечалось, на диаграммной ленте и было взято за начало отсчета времени. Результаты определения динамических характеристик полупроводникового сенсора ППС_{C₂H₅OH} приведены в таблице1.

Таблица1.

Динамические характеристики полупроводникового сенсора этилового спирта

№ п/п	Концентрации спирта, мг/м ³ (об.%)	Динамические характеристики сенсора*	Время, с.				
			ППС-1	ППС-2	ППС-3	ППС-4	ППС-5
ППС С ₂ Н ₅ ОН 1 М, СС ₂ Н ₅ ОН, мг/м ³							
1	100	t _{0,1}	3	2	3	3	2
2	100	t _{0,65}	6	8	8	8	7
3	100	t _{0,9}	14	14	14	14	14
4	100	t _п	19	18	18	17	19

*t_{0,1} - время начала реагирования, с; t_{0,65} – постоянное время, с; t_{0,9}- время установления показаний, с; t_п - полное суммарное время измерения, с.

Как видно из данных, у разработанных полупроводниковых сенсоров время начала реагирования (t_{0,1}) 2-3 с, постоянное время (t_{0,65}) не более 8 с, а время установления показаний (t_{0,9})-

достигает до 14 с и полное время измерения (t_n) 19 с. Приведенные данные показывают возможность экспрессного определения этанола разработанными сенсорами.

Зависимость полезного аналитического сигнала ППСС₂H₅ОН от концентрации спирта устанавливалась в широком интервале его концентрации пропусканием через разработанный сенсор парогазовой смеси этанола в воздухе. В проведенных экспериментах каждая точка проверки по диапазону измерения характеризовалась шестью значениями: три- при прямом и три - обратном циклах измерения. Аналитический сигнал сенсоров контролировался вольтметром В7-35 после установления постоянного значения (не менее 1 мин, после подачи в прибор стандартной смеси). Результаты проведенных экспериментов по определению градуировочной характеристики полупроводниковых сенсоров этанола приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Зависимость сигнала полупроводникового сенсора от концентрации этанола в ПГС (n=5, P=0,95)

№ п/п	Концентрация спирта, мг/м ³	Сигнал ППСС ₂ H ₅ ОН, мВ.		
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr·10 ²
1	25	2,9±0,1	0,08	0,4
2	50	6,0±0,2	0,16	0,9
3	100	12,7±0,1	0,18	0,4
4	150	18,2±0,3	0,21	1,2
5	200	24,8±0,2	0,17	0,7
6	250	31,2±0,4	0,22	1,2
7	300	37,8±0,2	0,16	0,9
8	350	43,1±0,4	0,22	1,7
9	400	50,0±0,2	0,19	0,8
10	450	56,8±0,4	0,24	1,7
11	500	62,0±0,2	0,16	0,8
12	600	74,7±0,2	0,18	0,8
13	700	86,2±0,3	0,23	1,3
14	800	96,3±0,3	0,21	1,5
15	900	107,9±0,3	0,24	1,7
16	1000	122,8±0,3	0,22	1,2

Как следует из приведенных данных (таблица 2), в изученном интервале зависимость сигнала полупроводниковых сенсоров ППСС₂H₅ОН от концентрации этанола в смеси имеет прямолинейный характер. В объектах, где требуются контроль содержания этанола помимо паров спирта, содержится CO₂, H₂O, N₂, H₂, CO, природный газ, паров бензина и др. Поэтому, селективность работы сенсора паров этанола определяли в присутствии этих компонентов присутствующих вместе с этанолом в контролируемых объектах. Эксперименты проводили при температуре 20 °С и давлении 730±10 мм рт.ст., на вход сенсора подавалась газовая смесь в течение 5 мин с последующим фиксированием показаний прибора.

Испытания прибора проводили по 5 параллельным определениям для каждой газовой смеси. Результаты, полученные при установлении селективности разработанных сенсоров этанола, представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты установления селективности полупроводникового сенсора при определении этанола (n = 5, P = 0,95)

№ п/п	Введено газовой смеси, (мг/м ³)	Найдено спирта, мг/м ³		
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr·10 ²
1	C ₂ H ₅ ОН 50+CO ₂ 150+возд.	51±0,2	0,19	1,85
2	C ₂ H ₅ ОН 50+N ₂ 1500+возд	49±0,6	0,09	1,58
3	C ₂ H ₅ ОН 50+H ₂ 01500+возд	52±0,5	0,26	1,97
4	C ₂ H ₅ ОН 50+бенз.150+возд	53±0,6	0,08	1,51
5	C ₂ H ₅ ОН 50+CO 150+возд.	50±0,4	0,16	1,25
6	C ₂ H ₅ ОН 50+CH ₄ 750+возд	51±0,6	0,08	1,50
7	C ₂ H ₅ ОН 50+H ₂ 150+возд	52±0,2	0,16	0,97

Как следует из приведенных данных, разработанный сенсор позволяет селективно определять пары спирта в выдыхаемом человеком воздухе и технологических газах в присутствии исследованных горючих и негорючих веществ. Погрешность сенсоров при определении этанола в присутствии неизменяемых компонентов газовой смеси не превышает 1,5 %.

Таким образом, изучены закономерности золь-гель процесса получения полупроводниковых газочувствительных пленок из тетроэтоксисилана и оксида металла. Подобраны оптимальные условия получения селективных пленок к этанолу. Разработан селективный метод полупроводникового определения этанола, основанный на использовании чувствительных элементов сенсоров, содержащих полупроводниковых оксидов металлов. Изучено влияние различных факторов на метрологические, эксплуатационные и другие характеристики полупроводникового сенсора этанола.

Разработанные высокоселективные полупроводниковые сенсоры обеспечивают определение паров этанола в выдыхаемом человеком воздухе и технологических газовых смесях в широких диапазонах его концентрации и отличаются надежностью эксплуатации при экстремальных условиях.

Литература

- 1.Бушуев Е.С, Бабаханян Р.В., Исаков В.Д. Определение этилового спирта в выдыхаемом воздухе и биологических жидкостях (справочно-информационное пособие). СПб.: Юридический центр Пресс, 2008. С. 23-64.
- 2.Гишон Ж. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. М.: Мир, 1991. С.184-189.
- 3.Малышев В.В. Чувствительность полупроводниковых газовых сенсоров к водороду и кислороду в инертной газовой среде // Журн. аналит. химии.- 2001. Т.56. № 9. С. 976-983.
- 4.Абдурахманов Э., Муродова З.Б., Яхшиликора Л. Ж. Кинетика и механизм окисления этилового спирта на поверхности катализатора термодинамического сенсора.//Журн. хим. промышленность СПб, 2011. Т.88. №3. С. 115-119.
- 5.Муродова З. Б. Разработка сенсора и газоанализатора для определения паров этилового спирта//Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Ташкент, 2012, С. 23.

ETANOLNI ANIQLOVCHI YARIMO'TKAZGUVCHI SENSORING BA'ZI XARAKTERISTIKALARINI O'RGANISH

Ishda etanolni aniqlashning sezgir elementi yarim o'tkazuvchan oksid saqlagan yupqa qavatli sensorlardan foydalanishga asoslangan selektiv usuli yaratilgan. Yaratilgan sensorlar odam nafasi va texnologik gazlar tarkibidan etanol miqdorini konsentratsiyaning keng oralig'ida aniqlashga imkon beradi. Etanolni aniqlovchi yarimo'tkazgichli sensorning metrologik, ekspluatasion va boshqa ko'rsatkichlariga turli faktorlarning ta'siri o'rganilgan.

Kalit so'zlar: etanol, havo, monitoring, yarim o'tkazgichli usullar, portativlik, ish resurslari, tanlovchanlik, aniqlik, tez ta'sir etuvchi.

METROLOGICAL STUDY OF SOME CHARACTERISTICS OF SEMICONDUCTOR SENSOR FOR ETHANOL

On the following article it was created a selective method of semiconductor defining ethanol which was based on the usage of sensible elements of sensor, contained semiconducting oxides of materials. Created highly selective semiconducting sensors were provided to define the steam of ethanol in breathing by human and technological gases mixture in widely range of its concentration. It was studied different factors influence of methodological, operational of semiconducting sensors to other description to define ethanol.

Keywords: ethanol, air, monitoring, semiconducting method, portability, resource of work, selectivity, sensibility, exactness, speed sensitiveness.