

УДК 621.317: 541.13

DOI: <http://dx.doi.org/10.20535/2219-380415201685927>

Ю. В. Бобков¹, доцент, к. т. н.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ ОЗОНУ ДЛЯ МАЛОГАБАРИТНОГО ПЕРЕНОСНОГО ІНДИКАТОРА/ВИМІРЮВАЧА КОНЦЕНТРАЦІЇ ОЗОНУ

En

To measure the concentration of ozone in the work zone and to control its maximum allowable concentration the compact and portable indicator/meter of ozone concentration is the most suitable. Electrochemical ozone sensors are reasonably used as a sensitive element in the indicators.

Electrochemical ozone sensors of amperometric type with two electrodes were designed and manufactured in the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute".

Sensitivity, linearity characteristics of transformation and time of conversion are main metrological parameters of electrochemical ozone sensors. These characteristics were studied during the tests for two types of electrochemical ozone sensors: on the basis of solid and liquid electrolyte.

Research of the sensors characteristics was conducted for different denominations of load resistor, namely: $R = 50, 100, 150, 200, 400$ ohms and in unconnected state. The load resistor of 200 ohms can be recommended for optimal performance by the results of conducted research.

Low speed is the disadvantage of the solid electrolyte ozone sensor, especially when it is out of the influence of ozone for a long period of time. Time to enter the normal mode sensor is increased in proportion to the growth of ozone concentration. To bring the sensor to working condition when the rate of signal increase is maximum and constant, the required time for pre-ozonation is 25 - 30 minutes.

Wider dynamic measurement range is unconditional advantage of liquid electrolyte ozone sensor. During tests the maximum ozone concentration was set at 64 mg/m^3 , that was determined by power of the used ozone generator and it is not the maximum value of the measuring range.

The research results showed that for compact and portable indicator/meter of ozone concentration with a range of measurements up to 10 mg/m^3 it is more appropriate to use ozone sensor based on solid electrolyte. Solid electrolyte ozone sensor has almost four times higher sensitivity, nonlinearity error lower on 4% and smaller temperature dependence than the liquid electrolyte ozone sensor.

Ru

В работе приведены результаты исследования двухэлектродных электрохимических сенсоров озона амперометрического типа на основе твердого и жидкого электролита. Для исследования были выбраны основные метрологические характеристики сенсоров: чувствительность, линейность характеристики преобразования и время преобразования.

По результатам проведенных исследований было установлено, что для малогабаритного переносного индикатора/измерителя концентрации озона с

¹ Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", кафедра інформаційно виміральної техніки

диапазоном измерения до 10 мг/м^3 более целесообразным является применение сенсора озона на основе твердого электролита, который имеет более высокую чувствительность, меньшую погрешность нелинейности и меньшую температурную зависимость показаний по сравнению с сенсором озона на основе жидкого электролита.

Вступ

Озон O_3 є дуже токсичним газом, що утворюється при різних природних і промислових процесах (всі іскрові та генеруючі жорстке випромінювання процеси). Крім того, в останні десятиріччя поширились спеціальні генератори озону, що застосовуються в різних галузях промисловості, в першу чергу для водоочищення та в медицині. При цьому виникає необхідність у вимірюванні поточної концентрації озону в робочій зоні та постійному контролі гранично допустимої концентрації (ГДК) озону для захисту персоналу від його шкідливого впливу [1]. Для цього найбільш придатними є малогабаритні переносні індикатори/вимірювачі концентрації озону. Майже всі такі прилади засновані на електрохімічних методах вимірювання концентрації озону [2], [3]. В якості чутливого елемента в них використовують електрохімічні сенсори озону, що випускаються рядом провідних компаній, зокрема: *Alphasense*, *City Technology* (Великобританія), *Membrapor* (Швейцарія), *Drager* (Німеччина) [4]. В той же час в Україні промисловий випуск таких сенсорів відсутній, що стримує розробку та виробництво вітчизняних переносних вимірювачів концентрації озону.

Постановка задачі

В Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» на кафедрі технології електрохімічних виробництв були розроблені та виготовлені двохелектродні електрохімічні сенсори озону амперометричного типу. Кафедрою інформаційно-вимірювальної техніки спільно з кафедрою технології електрохімічних виробництв були проведені дослідження цих сенсорів з метою визначення можливостей та шляхів створення на їх основі малогабаритного переносного індикатора/вимірювача концентрації озону.

Основна частина

Основними параметрами електрохімічних сенсорів озону, що визначають їх споживчі якості та можливість створення на їх основі вимірювачів концентрації з необхідними метрологічними характеристиками, є чутливість, лінійність характеристики перетворення та час перетворення. В ході проведених випробувань були досліджені ці характеристики для елек-

Розділ 1. Інформаційні системи

трохімічних сенсорів озону двох типів: на основі твердого і рідкого електроліту.

Дослідження характеристик сенсора озону на основі твердого електроліту

Для визначення чутливості сенсора озону були проведені дослідження, під час яких вимірювався рівень вихідного сигналу сенсора озону на опорі навантаження $R=100$ Ом при фіксованих концентраціях озону в діапазоні $1,2 - 4,3$ мг/м³. Озоно-повітряна суміш вироблялась електрохімічним генератором. Для вимірювання падіння напруги $U_{\text{вих.вп}}$ на опорі навантаження та документування результатів застосовувався електронний самописець ПДА-1, похибка якого по координатах X, Y не перевищувала $0,5\%$ від діапазону реєстрації. На підставі отриманих даних були розраховані значення чутливості сенсора. Результати вимірювань і розрахунків наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Результати дослідження чутливості сенсора озону
на основі твердого електроліту

Концентрація озону, мг/м ³	$U_{\text{вих.вп}}$, мВ	Чутливість сенсора, мВ/(мг/м ³)
1,2	0,35	0,292
2,7	0,76	0,281
4,3	1,15	0,267

З приведених в табл. 1 значень видно, що чутливість сенсора озону не є сталою, а зменшується при збільшенні концентрації озону, що свідчить про нелінійність його характеристики.

Дослідження нелінійності характеристики сенсора було проведено в діапазоні концентрацій озону від 1 до 10 мг/м³ при різних номіналах резистора навантаження, а саме: $R=50, 100, 150, 200, 400$ Ом. При цьому було встановлено, що максимум похибки від нелінійності в залежності від опору навантаження зсувається в сторону менших концентрацій. При опорі резистора навантаження 200 Ом і більше з ростом концентрації відбувається зміна знаку похибки. Максимальні значення відносної похибки від нелінійності у вказаному діапазоні становили 9; 13,2; 14; 10 і 18 % для резисторів навантаження з номіналами 50, 100, 150, 200 і 400 Ом, відповідно.

Проведені дослідження дозволяють рекомендувати використовувати резистор навантаження опором 200 Ом для отримання вихідного сигналу достатнього рівня при задовільній похибці від нелінійності.

Метою наступної групи дослідів було визначення часу встановлення вихідного сигналу сенсора озону і його залежності від різних параметрів. При цьому визначався час встановлення вихідного сигналу до 0,9 від рівня

Інформаційні системи, механіка та керування

встановленої концентрації озону ($t_{0,9}$) та повного рівня встановленої концентрації озону ($t_{1,0}$).

Дослідження залежності часу встановлення вихідного сигналу сенсора від номіналу резистора навантаження показало, що при опорах від 50 до 200 Ом він практично не залежить від значення опору навантаження. При розімкненому виході сенсора, тобто коли фактичне значення опору навантаження визначається вхідним опором вимірювальної апаратури і перевищує 100 кОм, час встановлення вихідного сигналу досягає декількох годин ($t_{0,9}=8000$ с, $t_{1,0}=15000$ с), що робить недоцільним використання даного режиму включення сенсора.

В найбільшій мірі час встановлення вихідного сигналу сенсора залежить від часу попереднього перебування в неозонованому стані, збільшуючись при його подовженні, і часу перебування в середовищі озону протягом дослідження. В табл. 2 наведені результати трьох дослідів: в першому – час встановлення вихідного сигналу для сенсора, що знаходився 4 дні в неозонованому стані; в другому – час встановлення вихідного сигналу сенсора безпосередньо при наступному озонуванні після попереднього; в третьому – час встановлення сигналу для сенсора, що знаходився два дні в неозонованому стані і при його послідуєчому озонуванні протягом 12 годин. При озонуванні в ході дослідження час встановлення вихідного сигналу сенсора на рівень 0,9 скорочується в 6,6 разів, а при виході на повний рівень встановленої концентрації озону час встановлення показів скорочується в 3,6 рази.

Таблиця 2.

Результати дослідження часу встановлення показів сенсора озону на основі твердого електроліту

№	Концентрація озону, мг/м ³	Час встановлення $t_{0,9}$, с	Час встановлення $t_{1,0}$, с
1	4	400	1000
2	4	60	280
3	1	280	1000

Час виходу на режим сенсора росте пропорційно росту концентрації. Для приведення сенсора в робочий стан, коли швидкість наростання сигналу буде максимальна і постійна, необхідний для попереднього озонування час складає 25 – 30 хвилин.

Дослідження характеристик сенсора озону на основі рідкого електроліту

Сенсор на основі рідкого електроліту (РЕ) відрізняється більш високим значенням коефіцієнту корисної дії при перетворенні концентрації у вихідний струм. В сенсорі на основі твердого електроліту із 10 % озону, що поступає для безпосереднього перетворення в струм використовується

Розділ 1. Інформаційні системи

менше 5 %. В сенсорі на основі РЕ – 8 %. Недоліком сенсора з РЕ є залежність його вихідного сигналу від вологості повітря. При зміні вологості повітря змінюється концентрація електроліту і площа проходження реакції. При 95 % вологості сенсор практично непрацездатний. Залежність показів сенсора від температури не досліджувалась, але відомо, що існує залежність електропровідності електроліту від температури.

Вимірювання характеристик сенсора озону на основі РЕ також проводились за допомогою електронного самописця ПДА-1.

Чутливість сенсора визначалась при концентрації озону 1 мг/м^3 і швидкості протікання озono-повітряної суміші 20 л/год. Чутливість сенсора по озону становила $0,52 \text{ мкА/(мг/м}^3)$. Сенсор чутливий і до інших газових компонент, наприклад, до хлору, чутливість до якого становить $0,3 \text{ мкА/(мг/м}^3)$.

Відмінністю сенсора озону на основі РЕ є наявність у вихідному сигналі постійної фонові складової (в тому числі і при відсутності впливу озону), що відповідає концентрації на рівні ГДК ($0,1 \text{ мг/м}^3$).

Дослідження сенсора озону на основі РЕ в діапазоні від 1 до 64 мг/м^3 показали, що струм сенсора після впливу озону (після досліду) стає від'ємним при концентраціях вище 16 мг/м^3 . По результатах досліджень були розраховані значення чутливості сенсора озону в діапазоні від 1 до 64 мг/м^3 для середніх значень вихідного струму, що наведені в табл. 3.

Таблиця 3.

Результати дослідження чутливості сенсора озону на основі рідкого електроліту

Концентрація озону, мг/м^3	Вихідний струм сенсора, мкА	Середнє значення вихідного струму сенсора, мкА	Чутливість сенсора, $\text{мкА/(мг/м}^3)$
1	0,7; 0,65	0,675	0,675
2	1,7; 1,35; 1,3; 1,3	1,413	0,706
4	3,25; 3,5; 3,8; 3,2	2,938	0,734
8	5; 5,2; 5,2; 4,5	4,975	0,622
16	9,75; 9,5; 8,3	9,18	0,574
32	17,7; 17,6	17,65	0,552
64	33	33	0,516

З наведених в табл. 3 значень видно, що чутливість сенсора озону не є постійною, а спочатку зростає, досягаючи максимального значення при концентрації озону 4 мг/м^3 , а потім починає зменшуватися. Це свідчить про нелінійність його характеристики.

Відносна похибка від нелінійності сенсора озону в діапазоні концентрацій від 1 до 64 мг/м^3 досягає максимального значення 33% в точці

4 мг/м³. Максимальне значення похибки від нелінійності в діапазоні концентрацій 1–8 мг/м³ дорівнює 16,7 %.

Висновки

В результаті проведених досліджень були визначені основні метрологічні характеристики двох типів сенсорів озону: з твердим і рідким електролітом. Порівняльний аналіз показує, що при опорі навантаження 100 Ом в діапазоні 1 – 10 мг/м³:

- середнє значення чутливості сенсора озону на основі твердого електроліту становить 0,28 мВ/(мг/м³), що майже в чотири рази вище середнього значення чутливості сенсора озону на основі рідкого електроліту, яке становить 0,068 мВ/(мг/м³);
- максимальне значення відносної похибки від нелінійності для сенсора на основі твердого електроліту складає 13 % та є меншим в порівнянні з похибкою від нелінійності сенсора на основі рідкого електроліту, що становить 17 %.

Оптимальні характеристики сенсора озону на основі твердого електроліту досягаються при застосуванні резистора навантаження з опором 200 Ом.

Недоліком сенсора озону на основі твердого електроліту є мала швидкодія у випадку, коли він значний час не перебував під дією озону.

Безумовною перевагою сенсора озону на основі рідкого електроліту є більш широкий динамічний діапазон вимірювання. При проведених дослідженнях максимальні значення концентрації озону встановлювались на рівні 64 мг/м³, що не є максимальним значенням діапазону вимірювання.

З урахуванням наведеного вище можна зробити висновок, що для малогабаритного переносного індикатора/вимірювача концентрації озону з діапазоном вимірювання до 10 мг/м³ більш доцільним є застосування сенсора озону на основі твердого електроліту, який має більш високу чутливість та меншу похибку нелінійності.

Список використаної літератури

1. Горелик Д. О. Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аэроаналитические измерения / Д. О. Горелик, Л. А. Конопелько. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 432 с.
2. Измеритель концентрации озона «НТИКО-1», «НТИКО-ПДК». - Режим доступу: <http://ushakov.org.ua/ozonator/44.html>, <http://ushakov.org.ua/ozonator/46.html> - Измеритель концентрации озона «НТИКО-1», «НТИКО-ПДК».

3. Прибор для измерения концентрации озона 652 EX 02. - Режим доступа: <http://netgo.com.ua/ozon-ammiak-oksidi-dioksid-kiev-ukraina> - Прибор для измерения концентрации озона.
4. АСТ Компонентс. Электрохимические газовые датчики и сенсоры. Озон O_3 . - Режим доступа: <http://www.gassensor.ru/ru/gas/ozon-o3> - Электрохимические газовые датчики и сенсоры. Озон O_3 .