



УДК 543.061:547.281.1

Селективное определение сероводорода единичным полупроводниковым сенсором в условиях нестационарного протока исследуемой среды

Шапошник А.В., Сизаск Е.А., Звягин А.А., Чегерева К.Л.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 23.06.2016 г.

Разработан метод селективного определения газов-восстановителей одним малоселективным полупроводниковым сенсором, основанный на использовании нестационарного протока исследуемой среды. Каталитическая активность полупроводникового сенсора приводит к взаимодействию газов-восстановителей с кислородом воздуха. В период отсутствия протока исследуемой среды ее состав в камере существенно меняется, что, в свою очередь, отражается на показаниях сенсора. Характер изменения показаний сенсора определяется качественным и количественным составом исследуемой среды, что позволяет проводить селективное детектирование газов. Таким образом, удалось провести не только количественное, но также и качественное определение сероводорода при концентрациях выше 10 ppm с использованием одного малоселективного сенсора.

Ключевые слова: полупроводниковый сенсор, нестационарный проток, селективность, сероводород

Selective detection of hydrogen sulphide by single semiconductor sensors under non-stationary flow of gas medium

Shaposhnik A.V., Sizask E.A., Zviagin A.A., Chegereva K.L.

Voronezh State Agricultural University, Voronezh

A method of reducing gases selective detection with a single low-selective semiconductor sensor is developed. The method is based on non-stationary flow of the gas mixture under study. Catalytic activity of semiconductor sensor leads to an interaction of reducing gases with air oxygen. Without gas flow though the camera, the composition of the gas mixture inside it significantly changes, what affects the readings of the sensor. The character of sensor readings changes is defined by qualitative and quantitative composition of explored medium what allows execute not only quantitative, but also qualitative detection of hydrogen sulfide at concentrations above 10 ppm using single low-selective sensor.

Keywords: semiconductor sensor, non-stationary flow, selectivity, hydrogen sulphide

Введение

Металлоксидные сенсоры отличаются низкой селективностью и используются преимущественно для количественного анализа систем с известным анализируемым газом. Для повышения селективности можно использовать различные методы, например, нанесение на поверхность газочувствительного слоя полупроницаемой мембраны, но обычно в этом случае используют мультисенсорные системы [1]. Од-

нако приборы такого типа (их называют «электронными носами») в значительной степени теряют такие преимущества сенсорных устройств, как миниатюрность, простота и дешевизна. Кроме того, использование нескольких сенсоров снижает стабильность анализа и надежность всего прибора.

В данной работе была поставлена задача проведения количественного и качественного анализа при использовании единичного металлоксидного сенсора. Для решения этой задачи были созданы нестационарные условия протока исследуемой газовой среды. Применение режима, при котором впуск в камеру исследуемой газовой среды чередуется с работой сенсора в отсутствии протока, позволяет сделать анализ селективным. Это связано с тем, что металлоксидный сенсор со специальными каталитическими добавками при рабочей температуре 300-400°C способствует активному взаимодействию газов-восстановителей с кислородом воздуха. Результатом такого взаимодействия может быть как снижение сопротивления сенсора (полупроводника n-типа) вследствие уменьшения концентрации кислорода в рабочей камере, так и повышение его сопротивления, вызванное конверсией газов-восстановителей в газы-окислители, например, аммиака в оксиды азота [2]. Сочетание абсолютного значения сопротивления сенсора и его относительного изменения в отсутствии протока позволяет определить не только концентрацию газавосстановителя, но также и его природу.

Известно, что параметры протока газовой среды могут оказывать значительное влияние на отклик сенсора. Диффузионный перенос среды не всегда является удовлетворительным, поэтому работы по принудительному нестационарному напуску газовой среды в рабочую камеру уже проводились 15 лет назад [3,4]. Однако именно в последнее время интерес к подобным исследованиям повысился, потому что промышленность начала выпуск маленьких недорогих компрессоров. Появилась возможность соединить сенсор с компрессором в одном миниатюрном простом устройстве с низким энергопотреблением.

Целью данной работы явилось селективное детектирование сероводорода в воздухе с помощью одного малоселективного полупроводникового сенсора благодаря использованию нестационарных условий протока исследуемой газовой смеси.

Эксперимент

Подложка сенсора была выполнена из оксида алюминия размером 3x1x0.5 мм с платиновыми электродами и платиновым нагревателем. Газочувствительный слой с площадью ~ 1.5 мм² представлял собой хрупкий гель SnO₂ с размером зерен 4-6 нм, допированный палладием (3% по массе) и рутением (0.3% по массе). Температура сенсора в отсутствии протока составляла 390°C.

Сенсор был помещен в рабочую камеру, выполненную из нержавеющей стали, объемом 0.25 см³. Ввод и вывод газовой среды осуществлялся через достаточно тонкие (диаметром 0.5 мм) и достаточно длинные (5 мм) отверстия, препятствующие диффузионному переносу, что позволило упростить конструкцию, отказавшись от входных и выходных клапанов (рис. 1). Цикл измерений составлял 20 секунд, из которых в течение 0.3 секунд проводился напуск в камеру свежей порции исследуемой газовой среды, а последующие 19.7 секунд проток отсутствовал.

На рис. 2 показано электрическое сопротивление сенсора при определении 50 ppm H₂S на протяжении 4 циклов измерений. Как показано на рисунке, в отсутствие протока сопротивление сенсора увеличивалось.

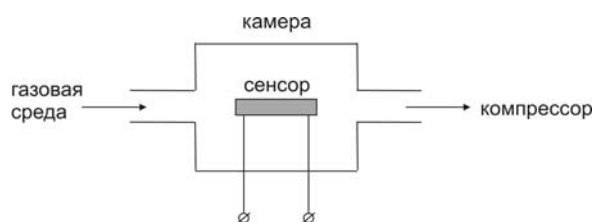
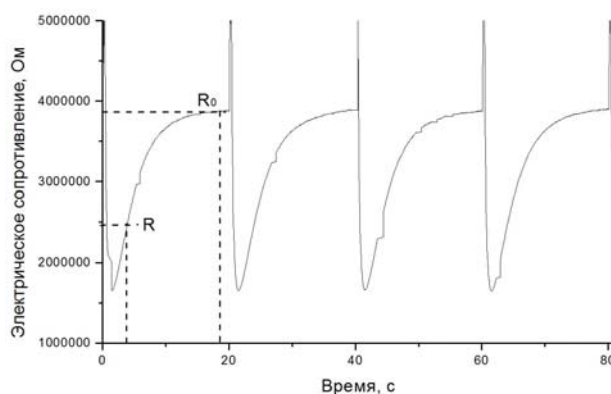


Рис. 1. Общая схема установки.

Рис. 2. Изменение сопротивления сенсора в 4 циклах измерений (50 ppm H₂S).

На рис. 3 показано электрическое сопротивление сенсора при определении 200 ppm CO на протяжении 4 циклов измерений. В данном случае после стабилизации температуры сопротивление сенсора заметно понижалось.

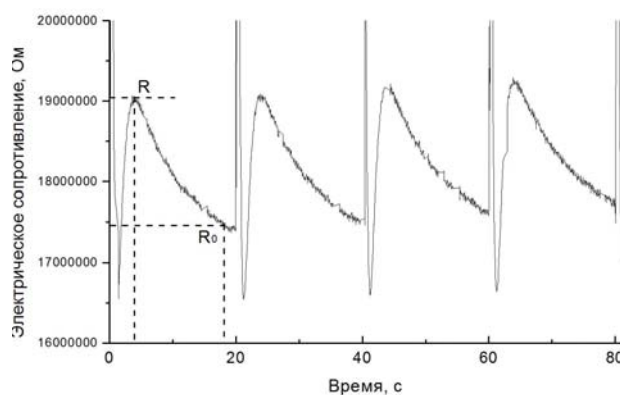


Рис. 3. Изменение сопротивления сенсора в 4 циклах измерений (200 ppm CO).

Обсуждение результатов

Увеличение сопротивления сенсора при определении сероводорода может быть связано с его каталитическим превращением в диоксид серы, способным в данных условиях проявлять свойства окислителя (рис. 2). Уменьшение сопротивления сенсора при определении угарного газа связано с уменьшением концентрации окислителя (кислорода) вследствие его взаимодействия с восстановителем (рис. 3).

Сочетание качественного и количественного анализа в подобных случаях основывается на анализе формы кинетических кривых, когда каждую газовую среду характеризует точка n-мерного пространства [1]. В данном случае оказалось воз-

можно охарактеризовать газовую среду всего двумя параметрами, один из которых представляет собой абсолютное значение сопротивления сенсора спустя 18.68 секунд после начала цикла (R_0). Второй параметр представлял собой относительную разность $(R_0 - R)/R_0$, где R – сопротивление сенсора спустя 3.68 секунд после начала цикла. Как показано на рис. 4, сочетания всего двух параметров оказалось достаточно для проведения качественного и количественного анализа газовых сред CO и H₂S.

На рис. 5 показана градуировочная кривая определения сероводорода. Стандартное отклонение составляло 0.09 при постоянной влажности воздуха.

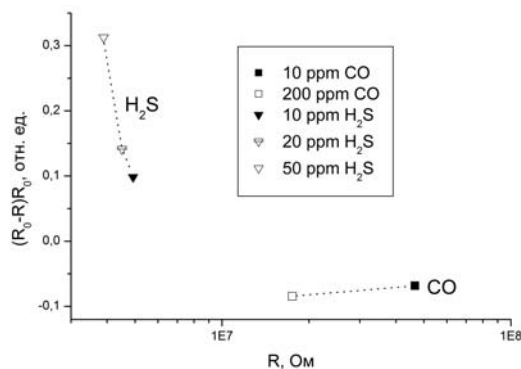


Рис. 4. Зависимости относительного изменения сопротивления сенсора в цикле измерений от абсолютного значения сопротивления

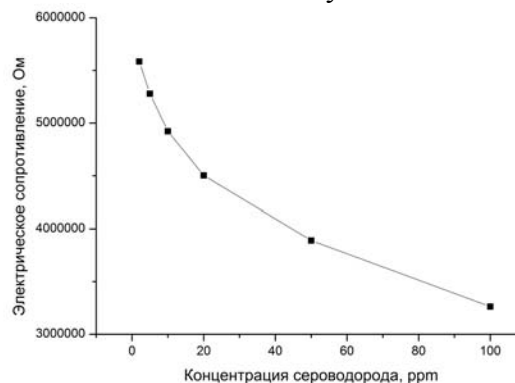


Рис. 5. Градуировочная кривая определения сероводорода в воздухе

Заключение

Сероводород является опасным для здоровья человека газом, оказывающим необратимое воздействие на нервную систему. В связи с этим создание миниатюрных простых устройств для детектирования сероводорода является важной практической задачей, особенно в газовой и нефтяной промышленности, в пищевой промышленности, в химии, в сельском хозяйстве, а также в медицинской диагностике. В настоящей работе впервые удалось решить задачу селективного определения сероводорода с помощью устройства, содержащего единственный полупроводниковый металлоксидный сенсор.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 14-13-01470.

Список литературы

1. Шапошник А.В. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Воронежский государственный университет, 2005. 118 с.
2. Shaposhnik A.A., Ryabtsev S.V., Zviagin A.A. et al. // *Procedia Engineering*. 2011. Vol. 25. pp. 1097-1100.
3. Becker T., Muhlberger S., Bosch-v.Braunmuhl et al. // *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2000. Vol. 9. No 4. pp. 478-484.
4. Becker T., Muhlberger S., Bosch-v.Braunmuhl et al. // *Sensors and Actuators B*, 2001. Vol. 77. pp. 48-54.

References

1. Shaposhnik A.A. Doctor dissertation/ Voronezh state university, 2005, 118 p.
2. Shaposhnik A.A., Ryabtsev S.V., Zviagin A.A. et al, *Procedia Engineering*, 2011, Vol. 25, pp. 1097-1100.
3. Becker T., Muhlberger S., Bosch-v.Braunmuhl et al., *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2000, Vol. 9, No 4, pp. 478-484.
4. Becker T., Muhlberger S., Bosch-v.Braunmuhl et al., *Sensors and Actuators B*, 2001, Vol. 77, pp. 48-54.

Шапошник Алексей Владимирович - Заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж, Тел.(473) 253-76-78

Сизаск Елена Александровна - аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж

Звягин Алексей Алексеевич - доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж

Чегерева Кристина Леонидовна - аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж

Shaposhnik Alexey A. - head of chemistry subfaculty, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, a.v.shaposhnik@gmail.com

Sizask Elena A. - Postgraduate student of chemistry subfaculty, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Zviagin Alexey A. - docent, of chemistry subfaculty, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, a.a.zviagin@rambler.ru

Chegereva Kristina L. - Postgraduate student of chemistry subfaculty, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, kristina.chegereva@yandex.ru