

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»**

ДЗЕРЖИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи



КЕЧКИНА НАТАЛИЯ ИГОРЕВНА

**ОПТИЧЕСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ
МОНИТОРИНГА СЕРОВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ**

Специальность 05.11.13 – «Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
кандидат технических
наук, Зубков И.Л.

Москва – 2017

Содержание

Введение.....	4
Глава 1 Анализ состояния проблемы и формулировка цели и задач исследования	9
1.1 Задачи контроля сероводорода в воздухе	9
1.2 Приборы, методы и средства контроля сероводорода	13
1.2.1 Химико-аналитические методы	13
1.2.2 Инструментальные методы	16
1.2.3 Сенсорный метод анализа	27
1.3 Постановка цели и задач исследования	42
Глава 2 Теоретическая и практическая подготовка эксперимента.....	43
2.1 Объект контроля.....	43
2.2 Объект исследования	43
2.3 Образцы для измерения и оборудование	50
2.4 Методика нанесения пленок	53
Глава 3 Определение оптимальных условий проведения эксперимента.....	55
3.1 Исследование влияния толщины пленки на чувствительность сенсорных материалов.....	55
3.2 Определение оптимальной длины волны	63
Глава 4 Исследование газоадсорбционных и газодиффузионных свойств тонких пленок функциональных полимеров.....	68
Глава 5 Разработка конструкции ОХС для решения задач обнаружения сероводорода в воздухе рабочей зоны	76
5.1 Описание конструкции ОХС сероводорода	76
5.2 Исследование кратковременной и долговременной стабильностей ОХС сероводорода.....	79
5.3 Исследование чувствительности ОХС сероводорода	82
Заключение	85

Список использованных источников	87
Приложение	100

Введение

Актуальность темы. Задачи контроля сероводорода в воздухе связаны с его применением при переработке сернистого бария, в производстве сероуглерода, для осаждения меди и золота из растворов, для очистки серной и соляной кислот, мышьяка и т.д. Это обуславливает его постоянное присутствие в воздухе фабрик искусственного шелка, целлюлозоперерабатывающих предприятий, на свеклосахарных, асфальтобетонных заводах, а также в сточных водах различных производств. Наиболее часто задачи контроля серосодержащих соединений в газовых средах связаны с добычей, переработкой и использованием природных ресурсов, в том числе природного газа и нефти.

Одной из самых важных является задача контроля концентрации сероводорода в воздушной среде на объектах нефтяной промышленности при эксплуатации технологических установок, резервуарных парков, нефтесборных пунктов, буровых установок в производственных помещениях и на открытых площадках. При добыче совместно с нефтью на земную поверхность выходит попутный газ, который может содержать опасное токсичное отравляющее вещество – сероводород.

Одним из основных мероприятий по предотвращению отравления персонала токсичными парами и газами на производственных объектах является мониторинг состояния воздушной среды, позволяющий своевременно принимать меры для устранения источников газовыделений. В связи с наличием риска внезапного выброса сероводорода требуется постоянное ношение рабочим персоналом индивидуальных портативных газоанализаторов предельно допустимых концентраций воздуха рабочей зоны (ПДК_{рз}) по сероводороду.

Федеральный закон РФ № 219-ФЗ от 21 июля 2014 г. «О внесении изменений в федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» предписывает собственникам предприятий первой категории опасности (к которым относятся и предприятия нефтегазового комплекса) оснастить источники загрязнений автоматическими газоанализаторами.

Данная проблема не может быть решена при помощи традиционных химико-аналитических и инструментальных методов, т.к. такие методы анализа недостаточно оперативны, дороги и не поддаются автоматизации. Ранее проведенные исследования показали перспективность применения для решения данной проблемы оптических химических сенсоров (ОХС). Таким образом, стоит задача разработки ОХС, отвечающего требованиям малого энергопотребления, возможности миниатюризации, автоматизации и высокой чувствительности. Это обуславливает актуальность разработки ОХС для мониторинга концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны.

Цель и задачи диссертационной работы. Целью диссертационной работы является разработка ОХС с характеристиками, удовлетворяющими требованиям мониторинга концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны: повышенной чувствительностью и долговременной стабильностью сенсорных характеристик.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. провести анализ современной промышленно-экономической, научно-технической, нормативной, методической литературы с целью выбора перспективного метода обнаружения сероводорода в воздухе рабочей зоны;

2. исследовать характеристики чувствительных покрытий – пленок функциональных полимеров, модифицированных катионами органических красителей: толщины покрытия и оптимальной длины волны;

3. выбрать чувствительное покрытие ОХС для мониторинга концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны, обеспечивающего хорошую временную стабильность, чувствительность и обратимость сенсорных характеристик.

4. разработать конструкцию ОХС для мониторинга концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны и исследовать его метрологические характеристики.

Достоверность полученных результатов. Экспериментальные исследования проводились на прошедших поверку средствах измерения с применением поверочной газовой смеси. При выполнении работы использовались спектрофотометрические методы исследования в видимой части спектра. Обработка экспери-

ментальных результатов осуществлялась статистическими методами. В теоретической части диссертации использовались общеизвестные законы газовых сред (уравнение Ленгмюра, закон Генри), закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования характеристик чувствительных покрытий – пленок функциональных полимеров, которые позволили определить условия проведения исследований газоадсорбционных и газодиффузионных свойств чувствительных покрытий.

2. Результаты исследований газоадсорбционных и газодиффузионных характеристик процесса сорбции сероводорода пленочными образцами, позволивших выполнить выбор функционального полимера для использования в качестве чувствительного покрытия ОХС для мониторинга концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны.

3. Конструкция ОХС для использования в качестве газоанализатора ПДК сероводорода в воздухе рабочей зоны.

4. Результаты исследования метрологических характеристик ОХС сероводорода.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

1. выполнен анализ, обобщение и систематизация методов и средств контроля концентрации сероводорода в атмосферном воздухе, показавшие перспективность использования ОХС;

2. установлены зависимости изменения коэффициента пропускания от концентрации сероводорода для ряда чувствительных покрытий и толщин пленок;

3. впервые определены метрологические характеристики ОХС с чувствительным покрытием сополимера стирола с малеиновым ангидридом модифицированного катионами бриллиантового зеленого (Д-923-Ст);

4. впервые в конструкции оптического химического сенсора достигнута чувствительность на уровне 0,5 ПДК концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны.

Практическая значимость работы.

1. Применена скорректированная автором методика определения коэффициента диффузии газа в полимерные покрытия.

2. Получен линейный градуировочный график сенсора на сероводород в диапазоне концентраций (1,0 – 26,5) мг/м³ с пределом обнаружения 0,62 мг/м³.

3. Показано отсутствие деградации аналитического сигнала сенсора в течении 6 месяцев в конструкции ОХС с чувствительным покрытием – сополимером стирола с малеиновым ангидридом модифицированным катионами бриллиантового зеленого (Д-923-Ст) (более 100 напусков).

4. Разработанная конструкция ОХС с чувствительными покрытиями – пленками функциональных полимеров использована для разработки мобильной мультисенсорной системы мониторинга атмосферного воздуха (его приземного слоя) для качественного и количественного обнаружения газов основных приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха (ОПЗАВ).

Публикации и апробация работы. Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 12 научных работах, из них 4 опубликованы в рецензируемых изданиях из перечня ВАК.

Результаты работы докладывались и обсуждались:

– на 14-ой открытой городской молодежной научно-практической конференции «Молодежь города – наука, производство, личность в инновационном развитии города и региона» – Дзержинск, ДПИ НГТУ, 2014,

– на XIV Международной молодежной научно-технической конференции БУДУЩЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ НАУКИ – г. Н.Новгород, НГТУ, 2015 г.

– на XV Международной молодежной научно-технической конференции БУДУЩЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ НАУКИ – г. Н.Новгород, НГТУ, 2016 г.

– на VI Международная научно-практическая телеконференция «Eurasiascience» – г. Пенза, Научно-издательский центр «Актуальность.РФ», 2016 г.

– на XVI Международная научно-практическая конференция «ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ» – г. Санкт-Петербург, 2016 г.

– на XVI Международной молодежной научно-технической конференции БУДУЩЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ НАУКИ – г. Н.Новгород, НГТУ, 2017 г.

Связь работы с научными программами. Работа выполняется в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по теме: «Разработка мобильной мультисенсорной системы мониторинга атмосферного воздуха (его приземного слоя) для качественного и количественного обнаружения газов основных приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха (ОПЗАВ)» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Соглашение № 14.577.21.0144 от 28.11.14. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57714X0144.

Глава 1 Анализ состояния проблемы и формулировка цели и задач исследования

1.1 Задачи контроля сероводорода в воздухе

Сероводород (H_2S) – один из шести основных приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха (ОПЗАВ) – бесцветный газ с резким характерным запахом, ощутим при незначительных концентрациях. Задачи контроля серосодержащих соединений в газовых средах связаны с добычей, переработкой и использованием природных ресурсов, в том числе природного газа и нефти. В природе чаще всего встречается в вулканических газах, в сернистых минеральных водах, месторождениях нефти и природного газа. Сероводород может содержаться в воздухе в производственных условиях при его применении для осаждения меди и золота из растворов, для очистки серной и соляной кислот, мышьяка, в химических лабораториях, при переработке сернистого бария с целью получения других солей бария и сернистой сурьмы, в производстве сероуглерода [1]. Постоянно содержится в воздухе фабрик искусственного шелка, целлюлозоперерабатывающих предприятий, на свеклосахарных заводах, в производстве асфальта, в сточных водах различных производств.

Порог ощущения сероводорода $0,012 - 0,03 \text{ мг/м}^3$. В высоких концентрациях ввиду паралича обонятельного нерва запах сероводорода не ощущается, что представляет потенциальную опасность для жизни. При острых отравлениях возникает жжение и боль в горле при глотании, конъюнктивит, одышка, головная боль, головокружение, слабость, рвота, тахикардия, возможны судороги. Смертельная концентрация составляет 830 мг/м^3 в течение 30 минут или 1100 мг/м^3 в течение 5 минут. Признаками хронического отравления являются нарушение нормального поведения и привычек, а также нейропсихические отклонения: быстрое утомление или чувство постоянной усталости, сонливость или бессонница, апатия, ослабление внимания, рассеянность, сильные колебания настроения. Сероводород действует на центральную нервную систему, окислительные процессы и кровь. В небольших количествах сероводород угнетает центральную нервную систему, в умеренных – возбуждает, в больших – вызывает паралич дыхательного и сосуди-

стого центров. Сероводород оказывает отрицательное воздействие на механизмы окислительных процессов, снижает способность крови насыщаться кислородом. При хроническом отравлении сероводородом способность гемоглобина к поглощению кислорода уменьшается до 80 ÷ 85 %, при остром – до 15 %, наблюдается и снижение окислительной способности тканей. Привыкания к сероводороду не наступает, но повышается чувствительность. После перенесенных легких отравлений повторные становятся возможны при меньших его концентрациях. При комбинированном воздействии в сочетании с различными углеводородами может изменяться характер его токсического влияния. Суммарный эффект комбинированного действия смеси из отдельных компонентов превосходит сумму действия этих компонентов в отдельности (синергическое действие) [2]. В таблице 1.1 представлены симптомы отравлений сероводородом и их следствия.

Таблица 1.1 – Симптомы отравлений сероводородом

№	Количество сероводорода	Симптомы отравлений сероводородом и их следствия
1.	Вдыхание сероводорода	Быстрое утомление, головокружение, нарастающее чувство беспокойства, быстрая потеря обоняния, коллапс
2.	Концентрация H_2S в воздухе 0,13 мг/м ³	Развивается психическая депрессия
3.	Концентрация H_2S в воздухе от 1,5 ÷ 70 мг/м ³	Конъюнктивит, ухудшается зрение
4.	Концентрация H_2S в воздухе 70 ÷ 700 мг/м ³	Полная интоксикация организма, проявляющаяся психическими деменциями, головокружением, потерей сна, сбоям сердечного ритма, кашлем и рвотой.
5.	Концентрация H_2S от 700 мг/м ³	Вероятен летальный исход

Таким образом, сероводород – взрывоопасный и очень токсичный газ, в связи с чем, очевидна необходимость контроля сероводорода в воздухе рабочей зоны и населенных мест. Предельно допустимые концентрации сероводорода (H_2S) представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Предельно допустимые концентрации сероводорода в воздухе [3, 4]

Измеряемый компонент	Класс опасности	ПДК рабочей зоны, мг/м ³	ПДК в воздухе населенных мест, мг/м ³	ПДК максимально разовая, мг/м ³
Сероводород (H_2S)	2	10	0,008	0,008
В смеси сероводорода с углеводородными газами		3	–	–

Автоматизированные комплексы и приборы, химико-аналитические лаборатории (передвижные и стационарные), позволяют решить ряд аналитических задач:

- контроль промышленных источников загрязнений атмосферного воздуха;
- контроль воздушной среды в производственных помещениях и в рабочих зонах наружных установок с вредными веществами, с целью предупреждения возникновения опасных и вредных концентраций паров и газов, которые могут повлечь за собой взрывы, пожары, а также острые и хронические отравления людей, работающих на предприятиях;
- контроль загрязнений атмосферы жилых зон и населенных пунктов;
- контроль утечек сероводорода из технологического оборудования, трубопроводов, емкостей.

Действующие на территории России нормативные документы устанавливают диапазоны измерений сероводорода для различных задач аналитического контроля (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Диапазоны измерений для контроля химических загрязнений воздушной среды

Задачи аналитического контроля	Диапазон измерения загрязняющих компонентов, мг/м ³
1. контроль воздушной среды в производственных помещениях	5 ÷ 50
2. контроль промышленных источников загрязнений атмосферного воздуха	0,08 ÷ 8
4. контроль загрязнений атмосферы жилых зон и населенных пунктов	0,004 ÷ 0,04
5. контроль утечек сероводорода	100 ÷ 1000

Все методы и средства контроля ОПЗАВ можно разделить на традиционные химико-аналитические методы, инструментальные, сенсорные. До сих пор систематический контроль ОПЗАВ в приземном слое осуществляется службами Росгидромета с помощью традиционных химико-аналитических методов, включающих ручной отбор проб воздуха в поглотители с последующим их анализом в химической лаборатории [5]. Отмечается возрастающая роль «местного» анализа воздуха, связанную с террористическими угрозами и катастрофами техногенного характера. Все больше газоаналитических задач решается с помощью миниатюрных приборов, работа которых основана на твердотельных, выполненных по технологии микроэлектроники, датчиках – химических сенсорах [6]. Таким образом, контроль за состоянием окружающей среды, осуществляемый стационарными или портативными средствами измерения, является неотъемлемым условием обеспечения экологической безопасности, и связан с все возрастающей автоматизацией.

219-ФЗ «О Внесение изменений в Федеральный Закон «Об охране окружающей среды» предписывает собственникам предприятий первой категории опасно-

сти (к которым, относятся и предприятия нефтегазового комплекса) оснастить источники загрязнений автоматическими газоанализаторами [7]. Данная проблема не может быть решена при помощи традиционных химико-аналитических и инструментальных методов, т.к. такие методы анализа недостаточно быстры, дороги и не поддаются автоматизации.

Для анализа состояния проблемы и формулирования задач исследований необходимо рассмотреть основные приборы, методы и средства контроля сероводорода в газовых средах, существующие в настоящее время и показать, что проблема такого контроля не является полностью решенной.

1.2 Приборы, методы и средства контроля сероводорода

Методы и средства контроля серосодержащих соединений можно разделить на три основные группы: химико-аналитические методы, инструментальные методы и сенсорные методы контроля.

1.2.1 Химико-аналитические методы

Классические химико-аналитические методы широко применяются в практике химического анализа. К химико-аналитическим методам анализа сероводорода относятся: колориметрический, флуоресцентный, линейно-колористический, каталитический методы измерения массовой концентрации сероводорода [8, 9, 10], а также методика с отбором проб на пленочный сорбент для определения H_2S в воздухе в диапазоне концентраций $0,003 \div 0,075 \text{ мг/м}^3$ и методика с отбором проб в барботеры для диапазона концентраций $0,004 \div 0,12 \text{ мг/м}^3$ [11].

Колориметрический метод в свою очередь подразделяется на три вида: с применением жидких поглотителей или реагентов, метод индикаторных трубок и с помощью реактивной бумаги [8, 9]. Колориметрический метод с применением жидких поглотителей основан на поглощении сероводорода из воздуха составным раствором арсенита натрия и карбоната аммония. В присутствии сероводорода образуется устойчивая сульфосоль аммония, которая при прибавлении кислого раствора AgNO_3 переходит в сульфосоль серебра, быстро разлагающуюся до сульфида серебра, сообщающего раствору желто-бурую окраску. Содержание се-

сероводорода определяется колориметрически по стандартной шкале. Чувствительность метода 1 мг/м^3 [9].

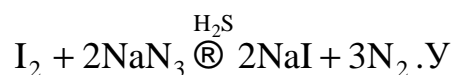
При колориметрическом определении с помощью реактивной бумаги на ней производят реакцию сероводорода с ацетатом свинца, в результате чего образуется сульфид свинца. Затем окрашенную бумагу сравнивают со стандартной шкалой. Чувствительность метода $0,14 \text{ мг/м}^3$. Определению мешают меркаптаны [8].

При колориметрическом определении с применением индикаторных трубок в микропоглотительный прибор вносят поглотительный раствор и протягивают микроаспиратором воздух. При реакции сероводорода с нитратом серебра образуется бурая взвесь сульфида серебра. По интенсивности окраски раствора колориметрически определяют концентрацию сероводорода. Чувствительность метода 5 мг/м^3 . Определению мешают меркаптаны [8].

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест основан на поглощении сероводорода из воздуха щелочным раствором рутьацетатфлуоресцеина и регистрации уменьшения интенсивности флуоресценции реагента в поглотительном растворе за счет взаимодействия с сероводородом. Диапазон измерения массовых концентраций сероводорода: в воздухе рабочей зоны $0,5 \div 4,0 \text{ мг/м}^3$; в атмосферном воздухе населенных мест $0,002 \div 0,08 \text{ мг/м}^3$. Граница относительной погрешности составляет $\pm 25 \%$ во всем диапазоне измерений [10].

Линейно-колористический метод заключается в протягивании воздуха, содержащего сероводород, через силикагель, пропитанный раствором ацетата свинца. При этом индикаторный порошок окрашивается в коричневый цвет. Длина окрашенной зоны, пропорциональна концентрации сероводорода. Таким образом, линейно-колористическое определение основано на фиксировании длины окрашенного участка индикаторного порошка при взаимодействии с анализируемым газом. Чувствительность метода 2 мг/м^3 . Определению мешают меркаптаны [8].

Каталитический метод основан на катализируемой сероводородом реакции между йодом и азидом натрия:



Содержание сероводорода пропорционально количеству восстановленного йода и определяется титрованием избытка йода раствором мышьяковистой кислоты. Чувствительность метода 2 мг/м^3 [9].

Метод с отбором проб на пленочный сорбент для определения сероводорода в воздухе основан на улавливании его из воздуха пленочным хемосорбентом и его фотометрическом определении по метиленовой сини, образующейся в результате взаимодействия сульфид-иона с N,N-диметил-n-фенилдиамином и хлорным железом. Используется для измерения разовых и среднесуточных концентраций сероводорода. По результатам метрологического исследования, при определении концентрации сероводорода в атмосферном воздухе в диапазоне $0,003 - 0,075 \text{ мг/м}^3$ суммарная погрешность при доверительной вероятности 0,95 не превышает $\pm 25 \%$ [12].

Метод с отбором проб в барботеры основан на улавливании сероводорода из воздуха раствором комплекса кадмия с триэтанололамином и его фотометрическом определении по метиленовой сини, образующейся в результате взаимодействия сульфид-иона с N,N-диметил-n-фенилдиамином и хлорным железом. Методика предназначена для определения концентрации сероводорода в атмосферном воздухе в диапазоне $0,004 - 0,12 \text{ мг/м}^3$ при отборе пробы воздуха объемом 80 дм^3 . Сильные окислители, присутствующие в воздухе, занижают результаты определения. Диоксид серы при концентрациях более 10 мг/м^3 задерживает развитие окраски. По экспертным оценкам, при определении концентрации сероводорода в атмосферном воздухе в диапазоне $0,004 - 0,12 \text{ мг/м}^3$ суммарная погрешность не превышает $\pm 25 \%$ [12].

Таким образом, основными достоинствами классических химико-аналитических методов анализа являются простота выполнения и высокая точность измерения. Среди основных недостатков выделяют значительную продолжительность анализа (требуются затраты времени для осуществления пробоподготовки, проведения измерений), большинство из указанных методик анализа

требуют высокой квалификации оператора, а также отмечается невозможность автоматизации систем, лабораторий (стационарных и передвижных) по контролю за составом загрязняющих веществ и объемом или массой их выбросов в атмосферный воздух [5].

1.2.2 Инструментальные методы

Инструментальные методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. В качестве инструментов применяют различного типа аналитические приборы, предназначенные для проведения основных процедур анализа и регистрации его результатов.

В инструментальных методах используют физические и физико-химические свойства веществ, которые фиксируются регистрирующей аппаратурой. Чувствительность анализа может быть при этом существенно повышена. Многие физико-химические свойства специфичны, что увеличивает селективность анализа. Инструментальные методы используют как для обнаружения веществ (качественный анализ), так и для количественного определения (в количественном анализе) [12].

Среди инструментальных методов выделяют: электрохимические; оптические; хроматографические; масс-спектрометрические.

1.2.2.1 Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическими сигналами, функционально связанными с составом и концентрацией раствора, могут служить любые электрические параметры: электродный потенциал, сила тока, сопротивление и др., поддающиеся измерению. Среди электрохимических методов анализа, в зависимости от измеряемого параметра и некоторых условий измерения данного параметра, выделяют: кондуктометрия, потенциометрия, кулонометрия [12].

Кондуктометрический метод анализа – это метод, основанный на определении содержания вещества в пробе по величине ее электрической проводимости.

Кондуктометрический анализ (как прямой, так и кондуктометрическое титрование) выполняется с использованием специальных приборов – кондуктометров и подключающихся к кондуктометрам специальных датчиков – кондуктометрических электродов.

Потенциометрия – электрохимический метод анализа, основанный на определении количества вещества в анализируемом образце по величине электродного потенциала. Величину электродного потенциала можно определить при помощи прибора – потенциометра.

Кулонометрия – электрохимический метод анализа, основанный на определении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе электрохимической реакции посредством измерения, пропущенного через электролитическую ячейку количества электричества. Кулонометрический метод анализа проводится с использованием специального прибора, называемого кулонометром [12].

Сравнение параметров средств измерений концентрации сероводорода в воздухе, основанных на электрохимическом методе анализа, представлено в таблице 1.4.

1.2.2.2 Оптические методы анализа

Оптические газоанализаторы представляют собой большую группу приборов для анализа газов, в которых используется зависимость изменений одного из оптических свойств анализируемой газовой смеси, таких как показатель преломления, оптическая плотность, спектральное поглощение, спектральное излучение и др., от изменения концентрации определяемого компонента [13]. Оптические газоанализаторы могут быть разделены на основные группы: инфракрасное и ультрафиолетовое поглощение; фотоколориметрические; люминесцентные.

Инфракрасные газоанализаторы – это газоанализаторы действие которых основано на избирательном поглощении молекулами газов и паров ИК-излучения в диапазоне $1 \div 15$ мкм. Это излучение поглощают все газы, молекулы которых состоят не менее чем из двух различных атомов. Высокая специфичность молекулярных спектров поглощения различных газов обуславливает высокую избира-

тельность таких газоанализаторов и их широкое применение в лабораториях и промышленности [14].

Принцип действия ультрафиолетовых газоанализаторов основан на избирательном поглощении молекулами газов и паров излучения в диапазоне 200 ÷ 450 нм. Избирательность определения одноатомных газов весьма велика. Двух- и многоатомные газы имеют в ультрафиолетовой области сплошной спектр поглощения, что снижает избирательность их определения. Однако отсутствие спектра поглощения у N_2 , O_2 , CO_2 и паров воды позволяет во многих важных случаях проводить селективные измерения в присутствии этих компонентов [14].

Действие фотоколориметрических газоанализаторов основано на цветных избирательных реакциях между реактивом-индикатором в растворе, на ленте или специальном порошке и анализируемым компонентом газовой смеси. При этом мерой концентрации определяемого компонента является интенсивность окраски образующихся продуктов реакции. Фотоколориметрические газоанализаторы обладают достаточно высокой чувствительностью и избирательностью, что достигается выбором характерного химического реактива, используемого для приготовления индикаторного средства [15].

Флуоресценция – это люминесценция с короткой длительностью возбужденного состояния. В основу флуоресцентного метода определения концентрации определяемого газа положена независимость спектра флуоресценции от длины волны возбуждающего излучения. Максимум спектра флуоресценции смещен в длинноволновую сторону от максимума спектра поглощения. Для выбора области возбуждения необходимо проанализировать спектр поглощения молекул анализируемого газа [15].

В хемилюминесцентных газоанализаторах измеряют интенсивность люминесценции (свечение вещества, возникающее при переходе молекул из возбужденного состояния в основное), возбужденной благодаря химической реакции контролируемого компонента с реагентом, в твердой, жидкой или газообразной фазе [15].

Сравнение параметров средств измерений концентрации сероводорода в воздухе, основанных на оптическом методе анализа, представлено в таблице 1.5.

1.2.2.3 Хроматографический метод анализа

Хроматография – физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную фазу [12].

Хроматографические методы широко применяются в различных отраслях промышленности и научных исследованиях для анализа смесей газообразных, жидких и твердых веществ, для препаративного выделения соединений и изучения физико-химических свойств газов и растворов [31].

1.2.2.5 Масс-спектрометрический метод анализа

Масс-спектрометрия – метод исследования и анализа вещества, основанный на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы, и регистрации спектра масс образовавшихся ионов [32].

Масс-спектрометрия является одним из наиболее информативных, чувствительных и надежных аналитических методов. Совершенствование техники позволило создать приборы, способные исследовать молекулы с огромными массами порядка 100000 а.е.м. и выше.

Сравнение параметров средств измерений концентрации сероводорода в воздухе, основанных на хроматографическом и масс-спектрометрическом методах анализа, представлено в таблице 1.6.

Аналитические возможности современных газовых хроматографов и масс-спектрометров позволяют получить разнообразную информацию о качественном и количественном составе смесей, получающихся в результате выделения газов и паров из произведенных изделий и объектов окружающей среды. Однако подобные исследования требуют дорогостоящего оборудования, больших затрат времени и, за редкими исключениями, неприменимы для исследований во внелабораторных («полевых») условиях [33].

Таблица 1.4 – Примеры средств измерения концентрации сероводорода, основанных на электрохимическом методе анализа

№	Наименование	Принцип действия	Исполнение	Обл. прим.	Диапазон измерения, мг/м ³	Пределы погрешности
1	2	3	4	5	6	7
1	<p>Многокомпонентный газоанализатор КАС-КАД-Н52.1 [16]</p> 	<p>Чувствительным элементом служит электрохимический сенсор. Измеряемый газ транспортируется побудителем расхода газа в реакционную камеру с сенсором и инициирует на электродах датчика появление электрического тока, пропорционального концентрации газа.</p>	переносной	контроль промышленных выбросов	0 ÷ 0,1	абсолют. ± (5+0,15 C _x) мг/м ³
2	<p>Газовый анализатор МГЛ-19.2А [17]</p> 	<p>Датчиком служит электрохимический сенсор фирмы CITY TECHNOLOGY LTD (Великобритания). Измеряемый газ путем диффузии проникает в сенсор, вызывает на электродах датчика электрический ток, пропорциональный концентрации газа.</p>	переносной	контроль воздуха рабочей зоны	0 ÷ 10 10 ÷ 100	привед. ± 25 % относит. ± 25 %

Продолжение табл. 1.4

1	2	3	4	5	6	7
3	<p>Однокомпонентный анализатор МГЛ-19М-2 [18]</p> 	<p>Определяемый компонент путем диффузии проникает в электрохимический сенсор, при этом на электродах сенсора возникает электрический ток, пропорциональный концентрации компонента в анализируемом воздухе.</p>	стационарный	контроль воздуха рабочей зоны	<p>0 ÷ 10</p> <p>10 ÷ 100</p>	<p>привед. ± 25 %</p> <p>относит. ± 25 %</p>
4	<p>Стационарный газоаналитический датчик OLCT 100 XR [19]</p> 	<p>Данный газоаналитический датчик оборудован выходом типа «мост Уитстона» или (4 ÷ 20) мА, оснащен электрохимическим датчиком.</p>	стационарный	контроль воздуха рабочей зоны	<p>0 ÷ 50</p>	<p>абсолют. ± 2,5 мг/м³</p>
5	<p>Газоанализатор трёхдетекторный КОЛИОН-1В-23 [20]</p> 	<p>Анализируемый воздух прокачивается через детекторы с помощью встроенного компрессора. Текущие значения измеряемых концентраций в мг/м³ (H₂S) представляются в цифровом виде на индикаторе.</p>	переносной	контроль воздуха рабочей зоны	<p>0 ÷ 30</p>	<p>привед. ± 20 %</p>

Продолжение табл. 1.4







1	2	3	4	5	6	7
6	<p>Двухдетекторный газоанализатор КОЛИОН-1В-03С [21]</p> 	<p>В газоанализаторе установлены два детектора: ФИД и электрохимический (ЭХД H_2S). Анализируемый воздух непрерывно прокачивается через детекторы, установленные в блоке измерительном, с помощью встроенного компрессора. Текущее значение измеряемой концентрации выводится на двухстрочный дисплей.</p>	стационарный	контроль воздуха рабочей зоны	$0 \div 30$	привед. $\pm 15 \%$
7	<p>Газоанализатор ЭССА-H_2S [22]</p> 	<p>В газоанализаторе используется электрохимический метод детектирования, основанный на реакции измеряемого вещества с электролитом, протекающей в детекторе. Детектор содержит два или три электрода, между которыми находится электролит. Сила тока, генерируемая в детекторе, пропорциональна концентрации измеряемого вещества в пределах диапазона измерений.</p>	стационарный	контроль воздуха рабочей зоны	$0 \div 10$ $10 \div 30$	привед. $\pm 20 \%$ относит. $\pm 20 \%$

Таблица 1.5 – Примеры средств измерения концентрации сероводорода, основанных на оптическом методе анализа

№	Наименование	Принцип действия	Исполнение	Обл. прим.	Диапазон измерения, мг/м ³	Пределы погрешности
1	2	3	4	5	6	7
1	Газоанализатор С-105СВ [23] 	Принцип действия газоанализаторов – флуоресцентный. Газоанализатор представляет собой стационарный, автоматический, показывающий прибор непрерывного действия.	стационарный	контроль атмосферного воздуха	0 ÷ 0,008	привед. ± 25 %
					0,008 ÷ 0,20	относит. ± 25 %
					св. 0,2 ÷ 1,0	относит. ± 20 %
2	Газоанализатор СВ-320А-1 [24] 	Хемилюминесцентный газоанализатор представляет собой автоматический показывающий прибор непрерывного действия, предназначенный для измерения массовой и объемной концентрации в атмосферном воздухе сероводорода (H ₂ S).	стационарный	контроль атмосферного воздуха	0 ÷ 0,008	привед. ± 25 %
					0,008 ÷ 0,20	относит. ± 25 %
3	Газоанализатор СФГ-М [25]	Автоматический прибор непрерывного циклического действия, основанный на фотокориметрическом методе	стационарный	контроль атмосферного воздуха	0 ÷ 10	абсолют. ± 2,5 мг/м ³

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5	6	7
		<p>анализа, с выводом информации об измеряемой концентрации на цифровой дисплей. Каждому измеряемому компоненту соответствует свой тип ленточного кассетного преобразователя, селективного к данному компоненту.</p>			<p>10 ÷ 50</p>	<p>относит. ± 25 %</p>
4	<p>Газоанализатор СИРЕНА [26]</p> 	<p>Фотоколориметрический порошковый промышленный стационарный автоматический прибор циклического действия, состоящий из датчика, блока управления и регистрирующего прибора. В основу работы газоанализатора положен фотоколориметрический метод с применением в качестве чувствительного элемента преобразователей измерительных порошковых.</p>	<p>стационарный</p>	<p>контроль воздуха рабочей зоны</p>	<p>0 ÷ 10</p>	<p>привед. ± 20 %</p>
					<p>0 ÷ 30</p>	

1	2	3	4	5	6	7
		Метод основан на изменении спектрального коэффициента отражения от поверхности преобразователя измерительного порошкового в видимой области спектра при контакте с анализируемым воздухом.			0 ÷ 100	

Таблица 1.6 – Примеры средств измерения концентрации сероводорода, основанных на хроматографическом и масс-спектрометрическом методах анализа

№	Наименование	Исполнение	Обл. прим.	Предел детектирования, не более мг/м ³
1	2	3	4	5
1	Газовый хроматограф Agilent 490 Micro GC [27] 	портативный	предназначен для анализа различных газов, включая воздух в помещениях	нет данных

Продолжение табл. 1.6

1	2	3	4	5
2	<p>Газовый хроматограф BASELINE SERIES 9100 [28]</p> 	портативный	контроль атмосферного воздуха	нет данных
3	<p>Промышленный газовый хроматограф Maxum Edition II [29]</p> 	стационарный	предназначен для определения состава проб веществ и материалов, для газового анализа, для контроля производственных процессов и выполнения различных исследований в области химии, при аналитическом контроле чистых веществ и объектов окружающей среды	0 ÷ 141
4	<p>Газовый хромато-масс-спектрометр MARS-400 [30]</p> 	портативный	экологический контроль	нет данных

Среди преимуществ инструментального метода анализа выделяют: низкие предел обнаружения ($10^{-3} - 10^{-12}$) и предельную концентрацию (до $\sim 10 - 12$ г/мл) определяемого вещества; высокую чувствительность, селективность (избирательность) методов. Инструментальными методами можно определять составные компоненты непосредственно в анализируемых смесях, без их разделения и без выделения отдельных компонентов. Быстрота выполнения анализа, возможность их автоматизации и компьютеризации.

Однако, среди недостатков отмечают: воспроизводимость результатов ниже, чем при использовании классических химических методов количественного анализа; погрешность определений составляет $5 \div 20$ %, в то время как в химико-аналитических методах анализа погрешность определений не превышает $0,1 \div 0,5$ %; а также сложность используемой аппаратуры и ее высокую стоимость.

1.2.3 Сенсорный метод анализа

С середины XX в. получили развитие сенсоры – устройства, в которых информация о газе преобразуется в электрический или оптический сигнал. Сенсоры нашли широкое применение в промышленности для анализа концентрации газов, как правило, в среде известного состава. Но, несмотря на ряд преимуществ этих устройств, таких как низкая стоимость, малые габариты и масса, работа в реальном масштабе времени, оказывается практически невозможным формирование селективного сенсора, который имеет отклик только к одному газу [34].

По принципу функционирования известные сенсоры могут быть разделены на несколько основных категорий: электрохимические, термохимические (термокаталитические), полупроводниковые, масс-чувствительные и оптические.

Газовые сенсоры должны быть технологичными в изготовлении, надежными в работе и обеспечивать проведение мониторинга объектов в течение длительных периодов.

Исследование твердотельных преобразователей позволяет изготавливать приборы контроля с помощью технологии микроэлектроники, что в свою очередь обеспечивает возможность создания многоточечных систем контроля с повышен-

ными требованиями к надежности и качеству. Твердотельный химический сенсор представляет собой микроэлектронное устройство, преобразующее изменение химических свойств среды или ее состава в электрический сигнал. Данные устройства привлекательны вследствие своей миниатюрности, возможности имплантирования в интегральные схемы, низкого энергопотребления, малой себестоимости массового изготовления.

1.2.3.1 Электрохимические сенсоры

Электрохимические сенсоры – это специальные устройства, в которых аналитический сигнал обеспечивается протеканием электрохимического процесса. Принцип действия электрохимических сенсоров (рисунок 1.1) основан на зависимости потенциалов электродов, помещенных в исследуемую среду, величины тока, протекающего через нее, или ее электропроводности (сопротивления) от количества содержащегося в ней аналита [35]. Электрохимические сенсоры предназначены для количественного и качественного анализа химических соединений в газообразных и жидких средах. В электрохимических сенсорах чувствительным является электрохимический элемент (ячейка).

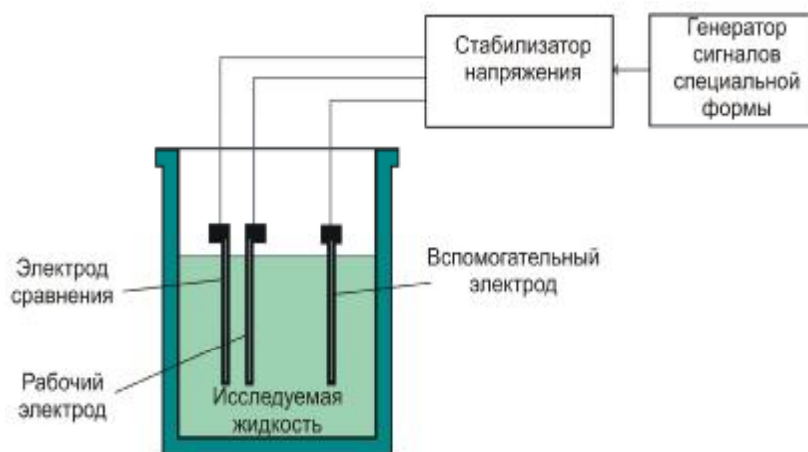


Рисунок 1.1 – Схема электрохимического сенсора

Первичные информационные сигналы об исследуемом явлении или объекте, возникают в виде изменения свойств этого элемента: разности потенциалов или электропроводности, электрического тока или вольтамперной характеристики, динамики их изменения. В соответствии с физической формой информационного

сигнала электрохимические сенсоры разделяют на: кондуктометрические, потенциометрические, вольт-амперометрические, кулонометрические [36].

Сравнение параметров электрохимических сенсоров сероводорода представлено в таблице 1.7.

Широкое использование электрохимических сенсоров в газоанализаторах обусловлено простотой их обслуживания, ценой и широким спектром измеряемых компонентов. Однако для электрохимических сенсоров недостатком является их неполная селективность к измеряемому компоненту, что вынуждает использовать фильтры на влияющие компоненты, «матрицы» из нескольких сенсоров для учета перекрёстного влияния; недолговечность электрохимического сенсора, отравляемость сопутствующими газами [67].



1.2.3.2 Термохимические (термокаталитические) сенсоры

Работа термохимических сенсоров основана на измерении полезного теплового эффекта химической реакции анализируемого компонента воздуха. Выделяют сенсоры, в которых каталитическое окисление анализируемого компонента протекает на твердом катализаторе при прохождении через него анализируемого воздуха. Сенсоры такого типа предназначены для определения концентраций порядка $10 \div 100 \text{ мг/м}^3$. Второй тип приборов – сенсоры, в которых каталитическое окисление анализируемого компонента воздуха происходит на нагретой каталитически активной нити, являющейся одновременно плечом измерительного моста. Сенсоры второго типа применяются для определения сравнительно больших концентраций [8].



Термокаталитические сенсоры благодаря простоте своей конструкции являются экономически выгодным решением для контроля утечек горючих паров и газов. Конструктивно термокаталитический сенсор (рисунок 1.2) представляет собой пару чувствительных элементов – шариков, изготовленных из тонкой платиновой проволоки, смотанной в катушку, на которую нанесена керамическая подложка, например, из оксида алюминия.

Таблица 1.7 – Примеры электрохимических сенсоров H₂S

№	Страна происхождения	Наименование	Предел детектирования, мг/м ³	Выходной сигнал	Время жизни сенсора, мес.
1	2	3	4	5	6
1	Великобритания	Alphasense H2SBH [37] 	0 ÷ 70	1,4 ÷ 2,0 nA/ppm	6
2		Alphasense H2SD4 [38] 	0 ÷ 142	110 ÷ 160 nA/ppm	6
3		Alphasense H2SB1 [39] 	0 ÷ 283	300 ÷ 400 nA/ppm	6
4		Alphasense H2SBE [40] 	0 ÷ 2833	80 ÷ 115 nA/ppm	6
5		City Technology h2s3e30 [41]	0 ÷ 42	100 nA/ppm ± 30 nA/ ppm	12

1	2	3	4	5	6	
6	Великобритания	City Technology 7hhlm [42]	0 ÷ 70	1,70 ± 0,30 μA/ppm	12	
7		City Technology 4hs+ [43] 	0 ÷ 142	0,7 ± 0,15 μA/ppm	18	
8		City Technology 7hlm [44]	0 ÷ 283	0,37 ± 0,07 μA/ppm	12	
9		City Technology 3mh [45]	0 ÷ 354	1 mV/ppm ± 5 %	12	
10		City Technology t3h [46]	0 ÷ 425	нет данных	12	
11		City Technology ezt3h [47]	0 ÷ 1417	нет данных	12	
12		DDScientific GS+4H2SHO [48] 	0 ÷ 142	1200 ± 250 nA/ppm	24	
13		DDScientific GS+4DT [49]	0 ÷ 283	775 ± 275 nA/ppm	24	
14		DDScientific GS+7H2SHO [50]	0 ÷ 708	1700 ± 400 nA/ppm	12	
15		DDScientific GS+7H2S [51]	0 ÷ 1417	370 ± 100 nA/ppm	24	
16		Китай	Hanwei ME4-H2S [52]	0 ÷ 283	1,2 ± 0,2 μA/ppm	> 24
17		США	KWJ RH2S100ppm [53]	0 ÷ 142	0,3 ± 0,15 μA/ppm	24
18	KWJ H2S-MNS-1000ppm [54]		0 ÷ 1417	0,5 ± 0,25 μA/ppm	> 24	
19	Швейцария	Membrapor H2S-S-50 [55]	0 ÷ 70	1700 ± 300 nA/ppm	12	

Продолжение табл. 1.7

1	2	3	4	5	6
20	Швейцария	Membrapor H2S-M-100 [56]	0 ÷ 142	700 ± 140 nA/ppm	12
21		Membrapor H2S-C-200 [57]	0 ÷ 283	370 ± 80 nA/ppm	12
22		Membrapor H2S-M-500 [58]	0 ÷ 708	100 ± 20 nA/ppm	12
23		Membrapor H2S-S-1000 [59]	0 ÷ 1417	100 ± 20 nA/ppm	12
24		Membrapor H2S-C-2000 [60]	0 ÷ 2833	50 ± 10 nA/ppm	12
25		Membrapor H2S-C-5000 [61]	0 ÷ 7082	25 ± 5 nA/ppm	12
26	Япония	Nemoto ds-nth2s6d [62] 	0 ÷ 70	500 ± 100 nA/ppm	6
27		Nemoto ds-n-nt-h2s-1 [63] 	0 ÷ 142	700 ± 150 nA/ppm	> 24
28	Великобритания	Sixth Sense Surecell-H2S-M [64]	0 ÷ 142	0,75 ± 0,2 µA/ppm	18
29		Sixth Sense Surecell-H2S-L [65]	0 ÷ 283	0,35 ± 0,1 µA/ppm	18
30		Sixth Sense Micro-Sensor-H2S [66]	0 ÷ 708	1,4 ± 0,6 µA/ppm	12

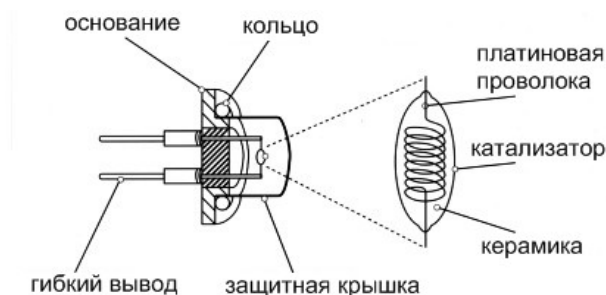


Рисунок 1.2 – Схема термокаталитического сенсора [68]

Сравнение параметров термохимических сенсоров сероводорода представлено в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Примеры термохимических сенсоров H_2S

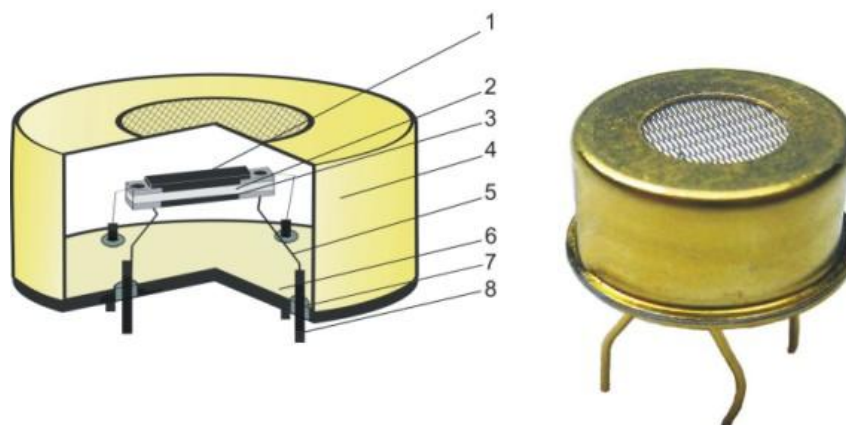
№	Страна происхождения	Наименование	Предел детектирования	Время жизни сенсора, мес.
1	Германия	Dräger Cat Ex DD [69] 	0...10 % НПВ	>24
2	Великобритания	SGX Sensortech VQ101HT [70] 	0 ÷ 14 мг/м ³	12
			14 ÷ 70 мг/м ³	

К недостаткам термокаталитических сенсоров можно отнести ограниченный срок службы и уменьшение чувствительности с течением времени. Кроме того, ряд газов и паров (например, кремнийорганические и свинцовые соединения, сера, сероводород, некоторые растворители и добавки в авиационное топливо) могут отравлять сенсор [68].

1.2.3.3 Полупроводниковые сенсоры

В основе работы полупроводниковых газовых сенсоров (рисунок 1.3) лежит явление адсорбции газов поверхностью полупроводника, вследствие этого изме-

няются его поверхностные и (или) объемные электрофизические свойства. Такие сенсоры основаны на использовании оксидов некоторых металлов, особенно переходных. Согласно электронной теории хемосорбции и катализа, в полупроводниках в процессе хемосорбции молекул или атомов анализируемого газа на поверхности адсорбента возникает заряд, величина и знак которого зависят от типа молекул газа (акцепторные или донорные), степени заполнения ими поверхности в результате физической адсорбции и положения уровня Ферми полупроводника (n- или p-тип проводимости) [71].



1 – Газочувствительная пленка (оксид металла); 2 – подложка; 3 – нагреватель;
4 – пористый металлический колпачок; 5 – платиновый вывод; 6 – стеклянное (или металлическое) основание; 7 – изоляция; 8 – контакт

Рисунок 1.3 – Схема полупроводникового сенсора [35]

В качестве активных материалов сенсоров используются проводящие органические полимеры из класса полипирролов, тиофенолов, индолов, анилинов или фуранов [72]. При этом важнейшим недостатком сенсоров на основе проводящих полимеров является их чувствительность к влажности, что приводит к необходимости устранения фоновой влажности, а также отслеживания базового дрейфа сенсора.

Сенсоры на основе металлоксидных полупроводников – это наиболее широко используемый класс газовых сенсоров для обнаружения загрязнений окружающей среды, так как они способны обнаруживать как органические, так и неорганические загрязняющие вещества. И в целом металлоксидные сенсоры являются хорошим выбором для миниатюрных и интегрированных электронных носов

(ЭН). Однако сложность интеграции множества сенсорных элементов на одной подложке, и повышенный расход энергии остаются ограничивающим фактором.

Сравнение параметров полупроводниковых химических сенсоров сероводорода представлено в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Полупроводниковые химические сенсоры сероводорода

№	Страна происхождения	Наименование	Предел детектирования, мг/м ³	Время жизни сенсора, мес.
1	США	Amperometric H ₂ S [73] 	0 ÷ 70	>24
2		Syncera H ₂ S PN714 [74] 	0 ÷ 142	24
3	Китай	Winsen H ₂ S MQ136 [75] 	0 ÷ 283	12

Среди достоинств полупроводниковых газовых сенсоров выделяют: высокую чувствительность, быстроту отклика, а также малые размеры, дешевизну и простоту съема информации. Одним из главных недостатков полупроводниковых сенсоров является их низкая селективность, а также работа при повышенных температурах. Вследствие этого применение подобных устройств ограничивается количественным анализом однокомпонентных систем [76].

1.2.3.4 Масс-чувствительные сенсоры

Основные типы сорбционных массочувствительных сенсоров: кварцевые резонаторы, одинарные и двойные линии задержки поверхностных акустических волн. Принцип работы обоих датчиков основан на изменении резонансной частоты при изменении массы пьезоэлектрического покрытия датчика, возникающем за счет поглощения газа [4].

Одним из наиболее перспективных направлений в разработке сенсоров является создание сенсорных устройств, основанных на эффекте поверхностных акустических волн (ПАВ). Микроэлектронные приборы – элементы на поверхностно-акустических волнах (ПАВ), находят все большее применение в науке и технике в качестве датчиков (сенсоров) физических и химических параметров газовых сред. Преимуществом сенсоров данного типа является значительное изменение скорости распространения поверхностной акустической волны при любых изменениях свойств поверхности элемента. Чувствительность сенсоров растет пропорционально квадрату рабочей частоты прибора, а охватываемый диапазон рабочих частот изменяется от десятков МГц до нескольких ГГц.

Среди конструкций чувствительных элементов на ПАВ выделяют: ПАВ-резонатор, одинарную линию задержки, двойную линию задержки с выделением дифференциальной ПАВ-частоты.

ПАВ-резонатор (рисунок 1.4) представляет собой одну структуру встречно-штырьевых преобразователей (ВШП) расположенную в центре между двумя решетками, полностью отражающими на резонансной частоте. Центральным ВШП между отражающими решетками электрическим путем возбуждается стоячая волна. Таким образом, формируется высокочастотный акустический резонатор.

Среди недостатков ПАВ-резонаторов выделяют потери, так как оба преобразователя взаимодействуют в обоих направлениях.

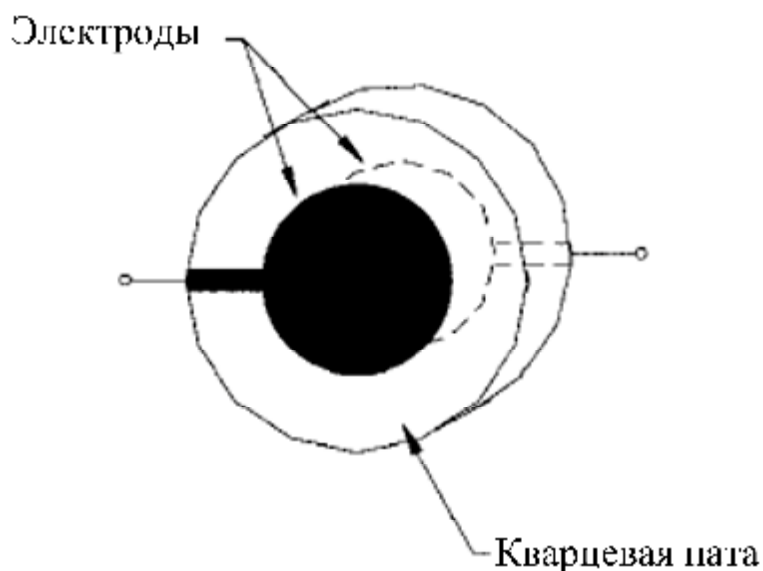


Рисунок 1.4 – Схема ПАВ-резонатора

В работе [77] описан кварцевый датчик определения летучих органических соединений, измерительная камера которого вмещает до 24 кварцевых датчика одновременно. Каждый из сенсоров состоит из тонкой кварцевой пластинки с золотыми электродами, нанесенными на обе стороны. Верхний электрод покрыт активным веществом с использованием метода электростатического распыления. Время отклика и время восстановления селективных резонансных структур минимизируется путем уменьшения как размеров и массы кристалла кварца, так и толщины сорбционного слоя. Следует отметить, что общим при изготовлении датчиков, свойством является активное применение микроэлектронных технологий. При переходе к субмикронному уровню изготовления элементов измерительных устройств отношение поверхность/объем увеличивается, что потенциально приводит к повышению чувствительности. В тоже время в устройство вносятся определенные нестабильности, ухудшающие соотношение сигнал/шум и, в конечном счете, снижающие точность измерений [33].

Конструктивно сенсорные устройства на поверхностных акустических волнах представляют собой линии задержки (рисунок 1.5). ПАВ-элемент включает в себя тонкую пластину из отполированного пьезоэлектрического материала (кварц). На пластину нанесены две системы ВШП, одна из которых работает в качестве передающего преобразователя, вторая – принимающего. Область распро-

странения поверхностной акустической волны между системами ВШП используется в качестве чувствительной области. В случае применения ПАВ-устройств в качестве химических газовых сенсоров на область распространения поверхностной акустической волны наносится чувствительное покрытие, обладающее свойством селективно взаимодействовать с определяемым веществом. При адсорбции чувствительным покрытием определяемых веществ, происходит изменение характеристик ПАВ, таких как фазовая скорость, амплитуда и частота, вследствие изменения упругих свойств чувствительного слоя и его электропроводности. По этим изменениям можно судить о концентрации примеси в среде. Выбор материала чувствительного покрытия зависит от времени срабатывания, чувствительности и времени регенерации сенсорных характеристик.



Рисунок 1.5 – Схема одинарной линии задержки

Экспериментальные данные показали, что ПАВ-сенсору с покрытием требуется либо определенная компенсация влажности, температуры, либо работа сенсора должна быть построена по дифференциальной схеме. Дифференциальный способ измерений позволяет избежать систематических ошибок, вносимых изменениями влажности и температуры и прочими внешними параметрами.

Дифференциальный ПАВ-сенсор (рисунок 1.6), представляет собой двойную линию задержки на ПАВ с базовой частотой ПАВ-элементов 170 МГц, в котором один ПАВ-элемент является сравнительным, другой – аналитическим. Сигналы с генераторов обоих элементов поступают на диодно-кольцевой смеситель, в котором производится вычитание одной частоты из другой на выходе смесителя, что значительно упрощает регистрацию аналитического сигнала и позволяет использовать средства микроэлектроники.

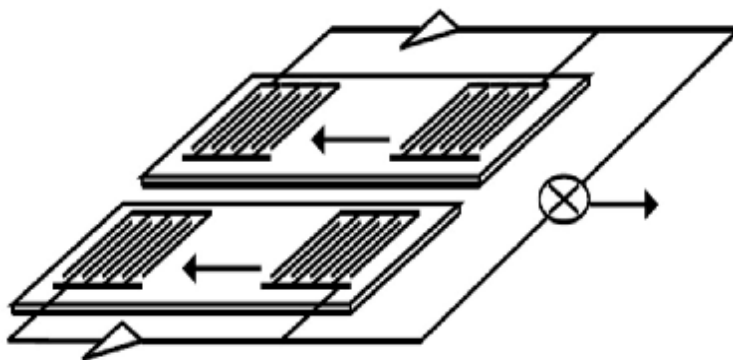


Рисунок 1.6 – Схема ПАВ-сенсора в конструкции двойной линии задержки

В работе [78] представлен сенсор для обнаружения и измерения низких концентраций паров ртути. Принцип действия сенсора основан на использовании генератора колебаний ПАВ и двойной линии задержки с золотым покрытием. Пары ртути избирательно реагируют с золотой пленкой, образуя амальгаму. В результате увеличивается масса пленки, вызывающая уменьшение частоты колебаний.

В [79] предложен сенсор на ПАВ в конструкции двойной линией задержки с напыленной пленкой WO_3Ru в качестве чувствительного элемента. В результате окисления оксида азота (NO) полупроводниковой пленкой оксида металла уменьшается концентрация носителей в пленке и, следовательно, ее проводимость. Это уменьшение проводимости пленки является причиной увеличения скорости ПАВ. Таким образом, в приборе, который представляет собой колебательный контур с двойной линией задержки, частота измерительного канала является мерой концентрации NO.

Среди недостатков ПАВ-сенсор в конструкции двойной линии задержки выделяют невысокую селективность химических покрытий, плохое подавление шумов и невысокую чувствительность.

1.2.3.5 Оптические сенсоры

В оптических химических сенсорах, работающих на физических принципах аналитический сигнал обусловлен не химическим взаимодействием определяемого компонента с чувствительным слоем, который выполняет функцию преобразователя, а измеряемым физическим параметром: интенсивностью поглощения, отражения или люминесценции света и т.д. [80]. Среди оптических химических сенсоров выделяют: оптоволоконные сенсоры, волноводные сенсоры, интегрально-оптические.

Оптоволоконный сенсор выполняется из кварцевого стекла, пластика или стекла и окружен оптическим изолятором – оболочкой, имеющей более низкий показатель преломления, чем сердцевина. Используют как одиночные оптические волокна, так и пучки из многих оптических волокон. Оптические волокна позволяют осуществить передачу оптических сигналов на очень большие расстояния и, следовательно, идеальны для тех случаев, когда объект анализа удален от исследователя. Кроме того, их можно изогнуть (однако угол изгиба не должен быть слишком острым), а поэтому их можно использовать в самых разнообразных оптических светочувствительных устройствах, таких, как проточные ячейки для непрерывного мониторинга.

В работе [81] описан оптический сенсор для обнаружения сероводорода, состоящий из оптических волокон из полиметилметакрилата диаметром 0,98 мм, окруженных фторполимерной оболочкой толщиной около 1 мм. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о хорошей воспроизводимости и быстром отклике. Датчик имеет чувствительность порядка нескольких ppb.

Принцип работы интегрально-оптических химических датчиков абсорбционного типа основан на регистрации изменения интенсивности лазерного излучения волноводной моды, распространяющейся через исследуемую газообразную или

жидкую среду (находящуюся рядом с датчиком), на длинах волн, характерных для данного вещества.

Представленный в работе [82] оптический датчик сероводорода основан на абсорбции в инфракрасном диапазоне. Спектр поглощения сероводорода был измерен и проанализирован. Для исключения внешних воздействий (нестабильности источника света, дрейфа нуля) оптический сенсор разработан с использованием технологии дифференциального поглощения. Экспериментальные результаты показывают, что оптический сенсор сероводорода имеет высокую чувствительность, хорошую воспроизводимость. Достигнут предел обнаружения около 7 – 14 мг/м³.

В волноводных сенсорах чувствительным элементом является оптическое волокно, лишенное оболочки, а роль оболочки играет анализируемая газовая фаза. Интенсивность проходящего через оптоволокно света зависит от соотношения показателей преломления сердцевины и оболочки [83].

В работе [84] исследование посвящено изучению эффективности датчика сероводорода на основе ацетата меди с необратимым электрооптическим откликом. Были изучены чувствительность, долговременная стабильность, влияние влажности, перекрестная чувствительность и селективность датчика. Высокая чувствительность, работа при комнатной температуре, хорошая селективность и воспроизводимость делают датчик перспективным для использования в промышленности, например в пищевой, упаковочной промышленности и при проведении экологического мониторинга.

Оптические химические сенсоры имеют ряд преимуществ над другими химическими сенсорами: нечувствительны к электромагнитным и радиационным полям, способны передавать аналитический сигнал без искажения на большие расстояния и имеют невысокую стоимость. Основными недостатками оптических химических сенсоров являются: высокая, хотя и селективная чувствительность к световым помехам, а также определенная подверженность влиянию температуры (в случае использования полупроводников при изготовлении сенсора) [80].

1.3 Постановка цели и задач исследования

Целью диссертационной работы является разработка ОХС с характеристиками, удовлетворяющими требованиям мониторинга концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны: повышенной чувствительностью и долговременной стабильностью сенсорных характеристик.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. провести анализ современной промышленно-экономической, научно-технической, нормативной, методической литературы с целью выбора перспективного метода обнаружения сероводорода в воздухе рабочей зоны;
2. исследовать характеристики чувствительных покрытий – пленок функциональных полимеров, модифицированных катионами органических красителей: толщины покрытия и оптимальной длины волны;
3. выбрать чувствительное покрытие ОХС для мониторинга концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны, обеспечивающего хорошую временную стабильность, чувствительность и обратимость сенсорных характеристик.
4. разработать конструкцию ОХС для мониторинга концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны и исследовать его метрологические характеристики.

Глава 2 Теоретическая и практическая подготовка эксперимента

2.1 Объект контроля

Объектом контроля является газ – один из основных приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха (сероводород). Сероводород – бесцветный газ с резким характерным запахом. Краткие характеристики этого газа представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики объекта контроля

Газ	Молекулярная масса	$T_{пл},$ °C	$T_{кип},$ °C	ПДК _{рз} , мг/м ³	ПДК _{сс} , мг/м ³	Норма содержания в природном газе, мг/м ³	Предел содержания в природном газе, мг/м ³
H ₂ S	34,08	-85,54	-60,35	10	0,008	20	20

Порог ощущения запаха сероводорода 0,000012 мг/дм³, однако, в высоких концентрациях ввиду паралича обонятельного нерва запах сероводорода не ощущается и это очень опасно для жизни. Сильный яд, вызывающий смерть от остановки дыхания, раздражает дыхательные пути и глаза [59].

Для проведения экспериментов использовалась поверочная газовая смесь, соответствующая утвержденному типу стандартного образца состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов. Поверочная газовая смесь подготовлена ООО «Мониторинг» (г. Санкт-Петербург). Паспорт на поверочную газовую смесь представлен в приложении 1.

2.2 Объект исследования

Объектом исследования является оптический химический сенсор (рисунок 2.1), представляющий собой стеклянную пластину размером 20 × 20 мм с нанесенным чувствительным слоем (функциональным полимером модифицированным органическими красителями).

В основе оптического метода определения концентрации вещества лежит закон Бугера – Ламберта – Бера. Зависимость интенсивности поглощения монохроматического излучения от концентрации вещества и толщины поглощающего слоя выражается законом (2.1).

$$I = I_0 \times e^{-k_1 x}, \quad (2.1)$$

где I_0 – начальная интенсивность светового потока; I – интенсивность светового пучка после прохождения оптического химического сенсора; k_λ – показатель поглощения; l – толщина чувствительного слоя, мкм.

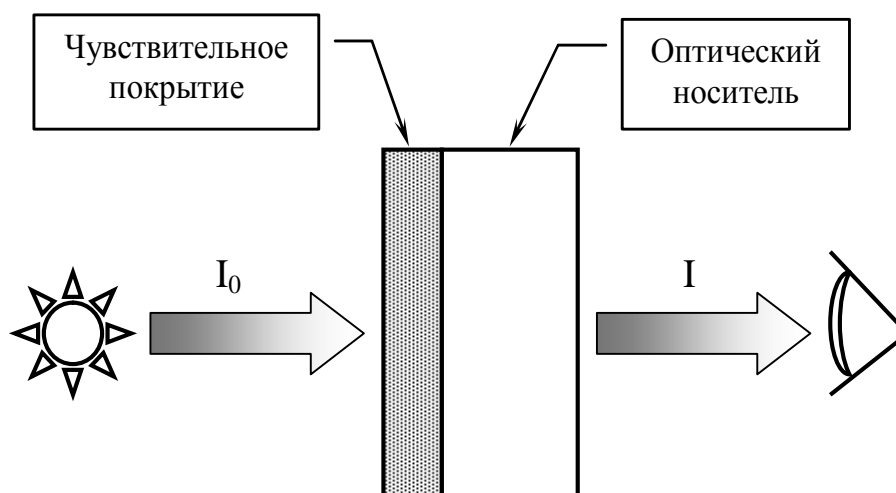


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема оптического химического сенсора

Чувствительные покрытия оптического химического сенсора для контроля концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны должны удовлетворять следующим требованиям: обеспечивать чувствительные и различимые отклики сенсора в присутствии других газов; быстрый отклик, регенерацию и широкий динамический диапазон определяемых концентраций; хорошую временную стабильность сенсорных характеристик. Перечень чувствительных покрытий представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Перечень синтезированных чувствительных покрытий, использованных в конструкции ОХС

№	Наименование	Шифр	Растворитель
1	2	3	4
1	Полидиметилсилоксан модифицированный катионами бриллиантового зеленого	200-Ст	ДМСО
2	Полиметилфенилсилоксан модифицированный катионами бриллиантового зеленого	N 538	ДМФА

1	2	3	4
3	Полиметакрилат натрия модифицированный катионами бриллиантового зеленого	920-2-Ст	ДМФА
4	Полистиролсульфонат натрия модифицированный катионами акридинового красителя	Д-924-Ст	ДМСО
5	Полисилоксан «Лестосил» модифицированный катионами бриллиантового зеленого	N 537	ДМФА
6	Полистиролсульфонат натрия модифицированный катионами бриллиантового зеленого	Д-918-Ст	ДМФА
7	Гидролизированный сополимер стирола с малеиновым ангидридом модифицированный катионами бриллиантового зеленого	Д-923-Ст	Этанол

Синтез функциональных полимеров разных классов, модифицированных катионами органических красителей, выполнен Московским институтом тонкой химической технологии им М.В.Ломоносова.

Синтез полимера Д-918-Ст. К раствору 0,7385 г полистиролсульфоната натрия в 4 мл диметилсульфоксида в плоскодонной колбе добавили 1,8748 г сухого красителя и перемешивали на магнитной мешалке при 65 °С в течение 6 часов. После чего содержимое колбы вылили в воду для осаждения полимера. Осадок полимера отделили от раствора на фильтре и высушили в сушильном шкафу при температуре 45 °С. Получили 0,96 г полимера, что соответствует выходу ~50 %. По данным анализа на содержание азота степень замещения катиона натрия на катион бриллиантового зеленого составляет 93 %. Содержание натрия в модифицированном полимере – 0,5 %. Этот полимер, содержащий бриллиантовый зеленый, растворим в метаноле, этаноле, диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО).

Синтез полимеров Д-920-1-Ст, Д-920-2-Ст. С целью получения натриевой соли полиметакриловой кислоты к раствору 0,238 г гидроксида натрия в 10 мл

воды в плоскодонной колбе добавили 0,5119 г полиметакриловой кислоты и термостатировали в течение 3 часов при 90 °С, в результате чего весь полимер перешел в раствор. К этому раствору, перемешиваемому магнитной мешалкой, при комнатной температуре в течение 1 часа добавили раствор 3,1023 г бриллиантового зеленого в 75 мл этилового спирта, после чего реакционную смесь перемешивали еще 3 часа. На дне колбы образовалась вязкая масса полимера, которую отделили от раствора разбавлением 1000 мл воды. При этом полимер был разделен на две фракции. Обе фракции высушили в сушильном шкафу при 45 °С. Масса 1-й фракции – 0,4 г, масса 2-й фракции – 0,53 г. По данным анализа на содержание азота степень замещения катиона натрия на краситель в 1-фракции равна 14 % (полимеру присвоен шифр Д-920-1Ст), а во 2-й – 24 % (полимеру присвоен шифр Д-920-2-Ст). Оба полимера растворимы в ДМФА и ДМСО.

Синтез полимера Д-924-Ст. К раствору 0,6205 г полистиролсульфоната натрия со средневязкостной молекулярной массой $5,36 \times 10^4$ в 4 мл ДМСО в плоскодонной колбе присыпали 0,15 г красителя. Процесс вели при температуре 65 °С в течение 5 часов при перемешивании магнитной мешалкой. После чего реакционную смесь вылили в тетрагидрофуран и промыли ацетоном для отделения полимера, содержащего краситель, от иодида натрия. Полимер высушили в сушильном шкафу при 45 °С. Получили 0,63 г полимера. Полимер растворим в воде и ДМСО.

Синтез полимера Д-923-Ст. Предварительно ангидридные группы сополимера стирола с малеиновым ангидридом гидролизовали для их перевода в группы карбоксилата натрия. Для этого в плоскодонной колбе 7,452 г сополимера залили раствором 2,9512 г гидроокиси натрия в 170 мл воды. Реакцию вели при 100 °С в течение 2 часов. В результат весь сополимер растворился. К 10 мл этого раствора при перемешивании магнитной мешалкой добавили 2,4172 г бриллиантового зеленого, растворенного в 70 мл этилового спирта. Раствор перемешивали 3,5 часа, после чего полимер осадили добавлением воды. Получили 0,43 г полимера. Полимер растворим в этаноле.

Синтез полимера 537. Растворили 5 г блок-сополимера «Лестосил» в 50 мл хлороформа при перемешивании на магнитной мешалке. К охлажденному до 0 °С раствору в плоскодонной колбе по каплям добавили 1,17 мл хлорсульфоновой кислоты в 5 мл хлороформа. Реакционную смесь выдержали в течение суток при комнатной температуре, затем раствор вылили в 200 мл воды для отделения раствора полимера от серной, непрореагировавшей хлорсульфоновой кислот и хлористого водорода. Сразу образовалась белая суспензия на дне стакана. Верхний слой отделили декантацией и дважды добавляли новые порции (по 100 мл) воды. После этого раствор при интенсивном перемешивании нейтрализовали водным раствором соды до $\text{pH} = 7$ для перевода хлорсульфоновых и сульфокислотных групп в группы сульфоната натрия. В результате получили 1,74 г белого твердого порошкообразного полимера. 0,72 г этого полимера растворили в 10 мл ацетона и 3 мл диоксана. К этому раствору добавили 4,74 г бриллиантового зеленого в 40 мл ацетона. Через 3 суток полимер высадили из раствора добавлением воды. Образовавшийся осадок полимера отделили от раствора на стеклянном фильтре при промывании водой до получения бесцветного фильтрата. После высушивания на воздухе получили 0,65 г полимера, растворимого в ДМФА и ДМСО.

На рисунках 2.2 ÷ 2.5 представлены электронные спектры поглощения растворов полимеров, содержащих в качестве противоиона катион бриллиантового зеленого. Стоит отметить, что независимо от структуры полимера краситель имеет интенсивную полосу поглощения в области 625 ÷ 632 нм и полосы малой интенсивности в коротковолновой области спектра, которые относятся к поглощению хромофорных групп полимеров. Различная оптическая плотность этих полос связана с различным содержанием красителя в полимерах и различной концентрацией растворов. На рисунке 2.6 представлен электронный спектр поглощения полистиролсульфоната со связанным акрилиновым красителем. Максимум поглощения в видимой области спектра у этого полимерного красителя сдвинут к 609,5 нм [86].

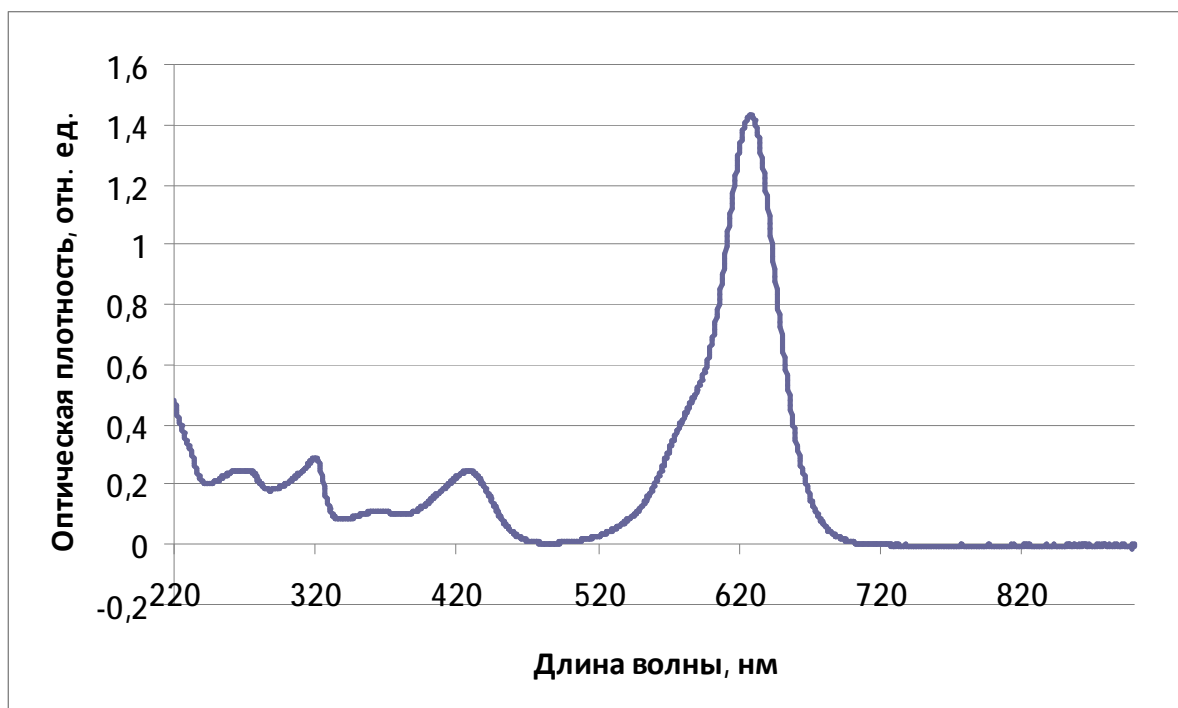


Рисунок 2.2 – Электронный спектр поглощения образца Д-918-Ст в этаноле

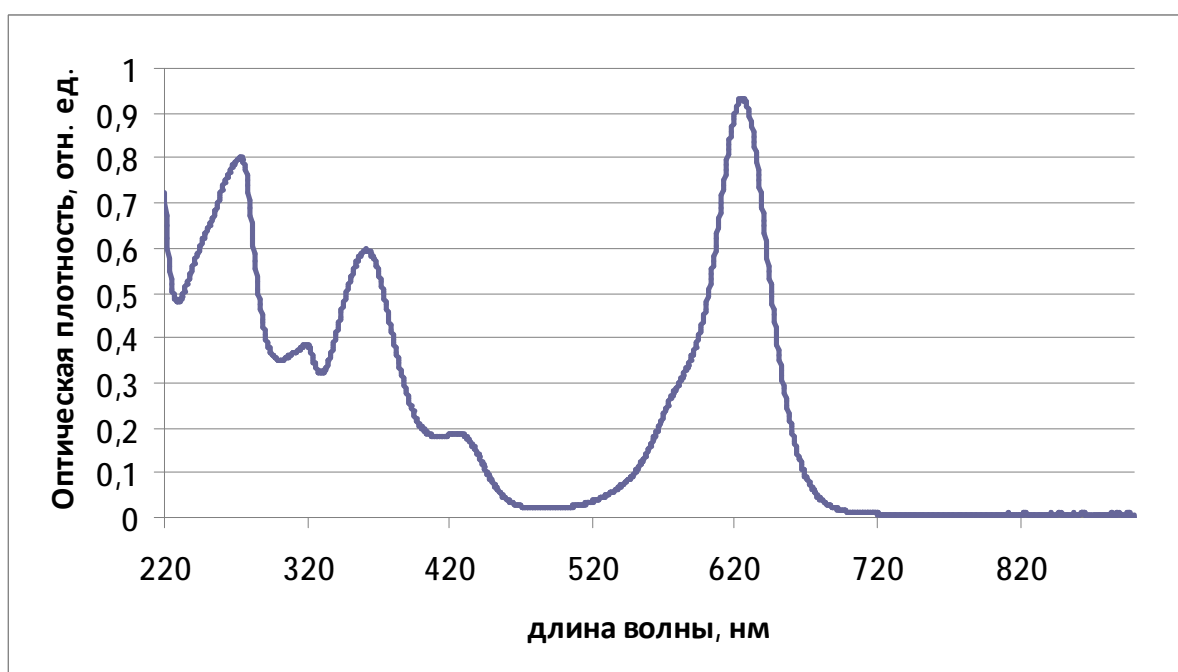


Рисунок 2.3 – Электронный спектр поглощения образца Д-920-2-Ст в метаноле

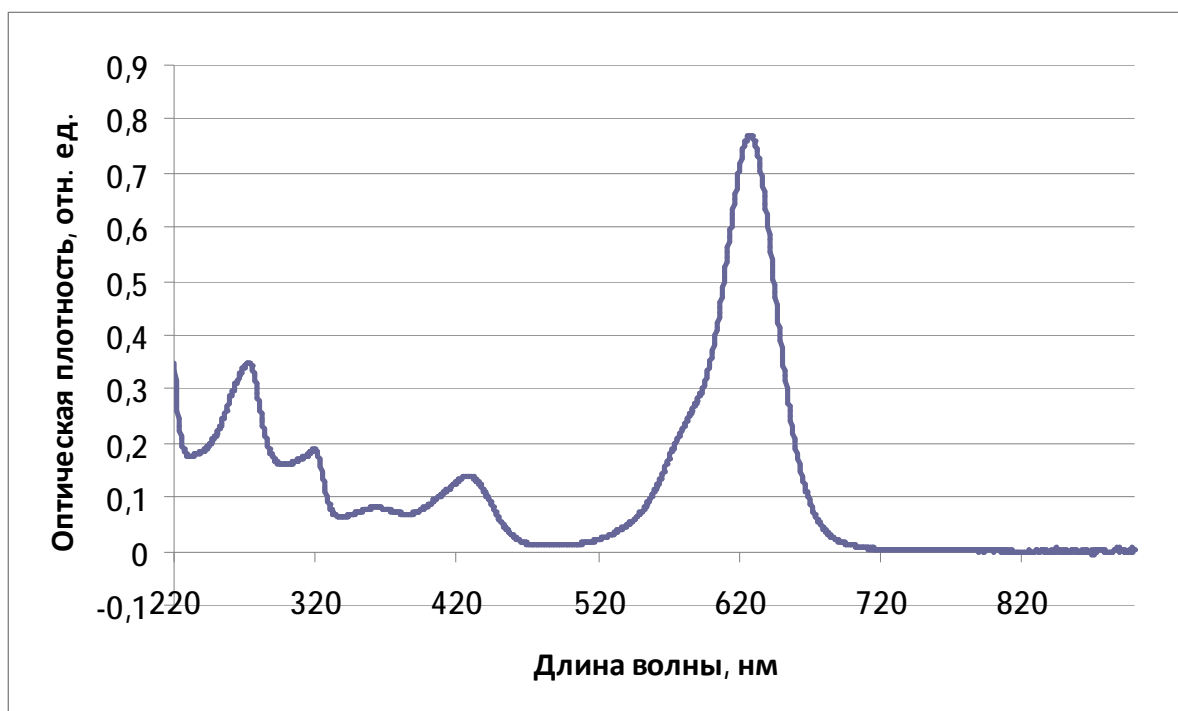


Рисунок 2.4 – Электронный спектр поглощения образца Д-923-Ст в этаноле

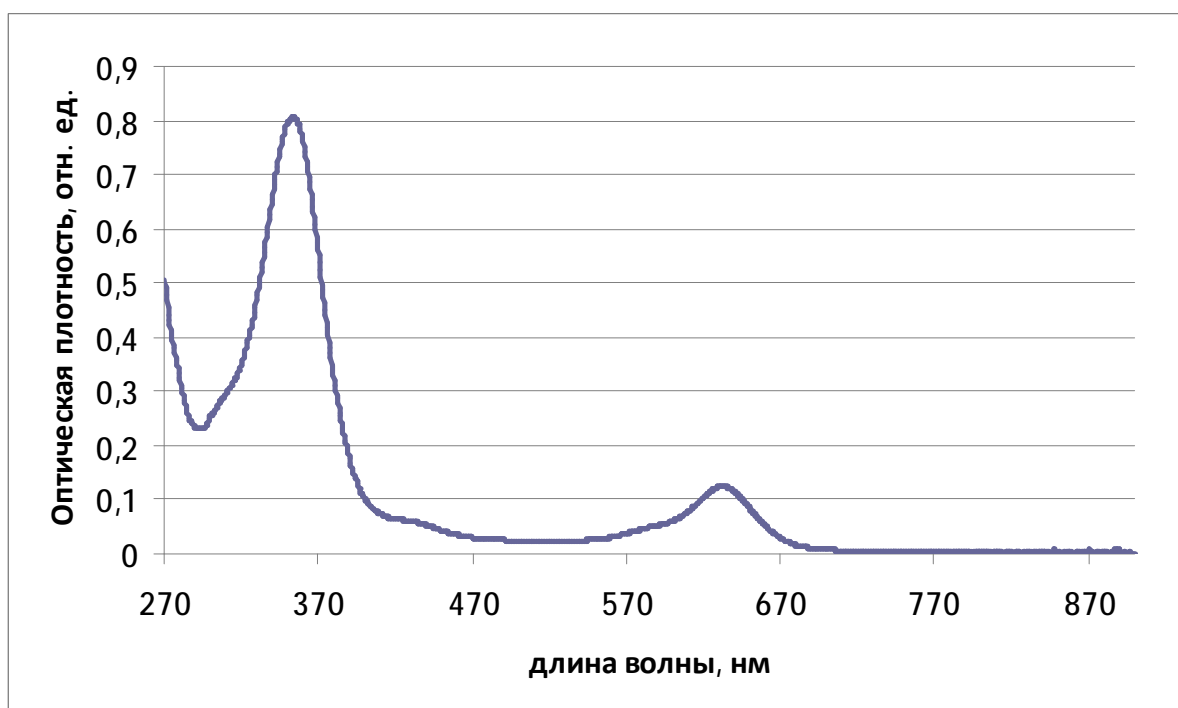


Рисунок 2.5 – Электронный спектр поглощения образца 537 в ДМФА

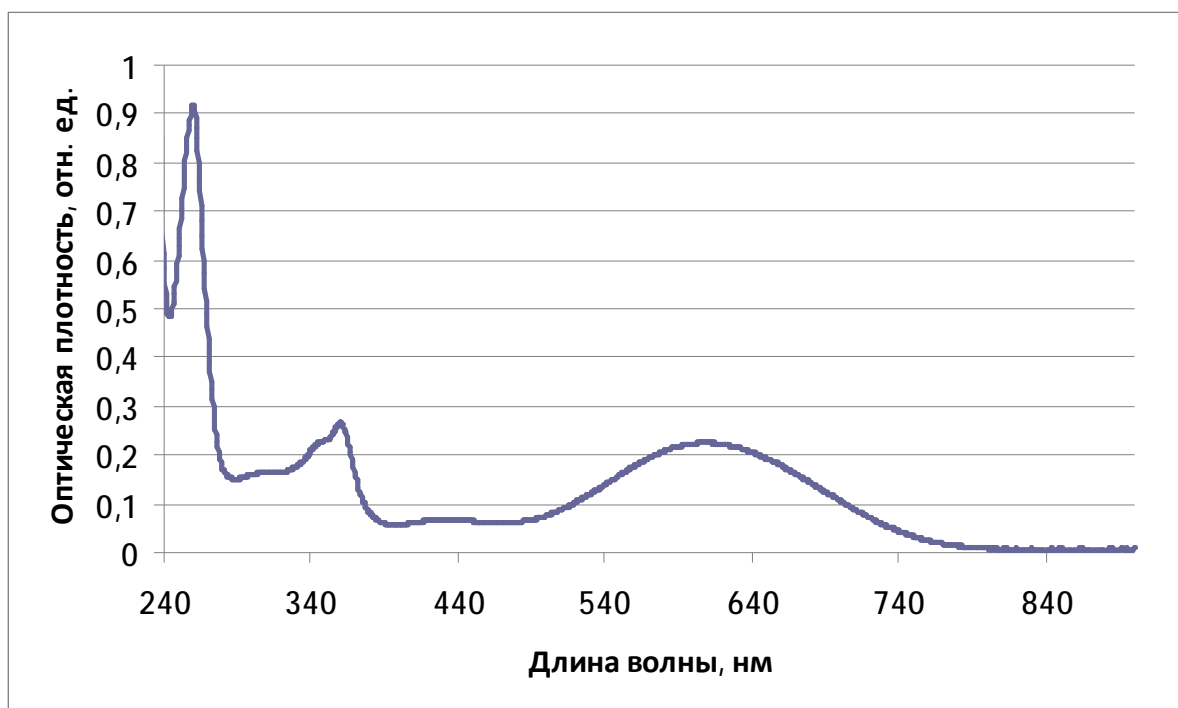


Рисунок 2.6 – Электронный спектр поглощения раствора образца Д-924-Ст в воде

2.3 Образцы для измерения и оборудование

Для исследования сенсорных характеристик чувствительных покрытий выбран метод оптической спектроскопии в видимой области спектра, для чего был использован спектрофотометр СФ-46. Образцы для измерений представляли собой ОХС поглощательного типа.

В качестве оборудования для проведения исследования использован испытательный стенд, в составе которого находились: газовая панель (1), стенд приборный (2), камера испытательная (3), шкаф вытяжной стационарный (4), компрессор (5), спектрофотометра СФ-46 (6) (рисунок 2.7).

Шкаф вытяжной стационарный располагается в помещении экспериментальной лаборатории, подключен к вытяжной системе, системе электропитания 220В, 50Гц, водоснабжению и канализации.

Стенд приборный, общий вид которого показан на рисунке 2.8 является основным носителем самых различных электрических и пневматических приборов, предназначенных для управления работой, стабилизации состояния и обработки выходного сигнала исследуемых газоаналитических сенсоров (и их покрытий).

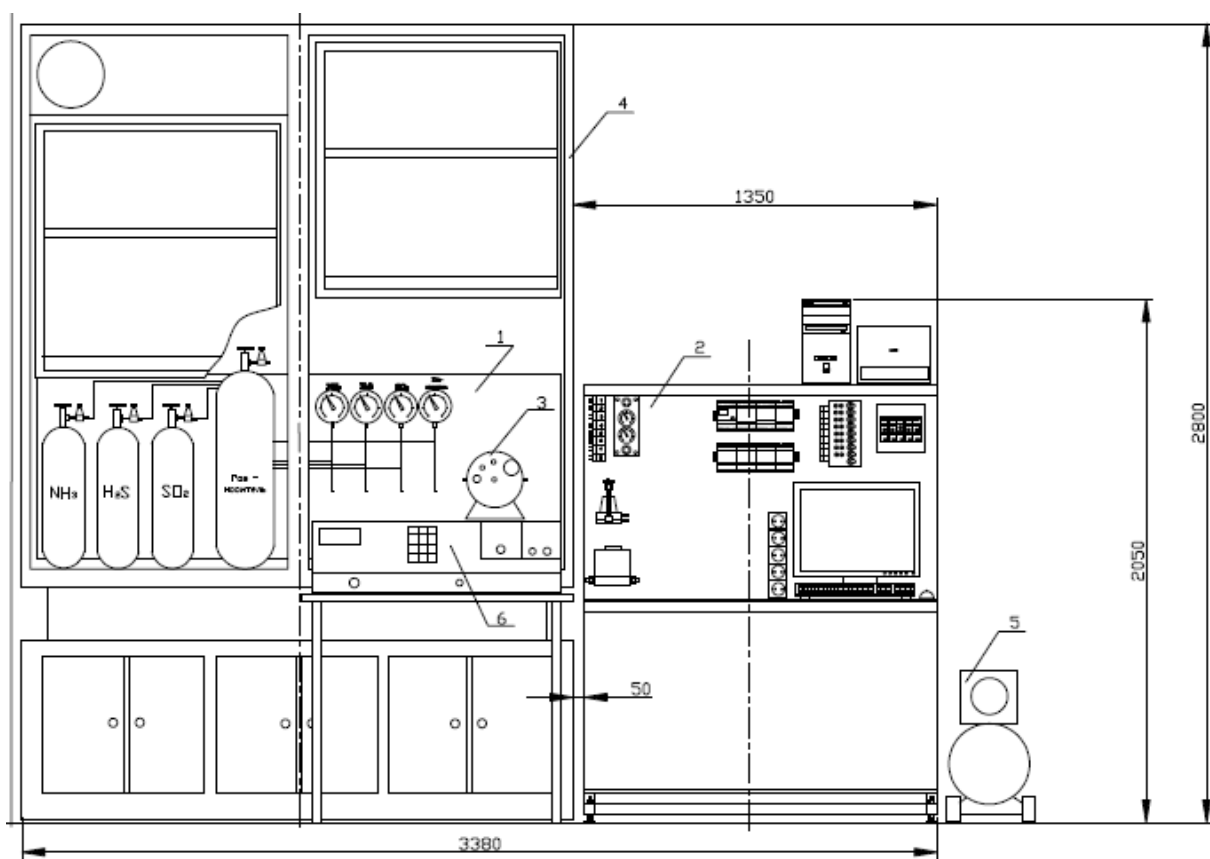


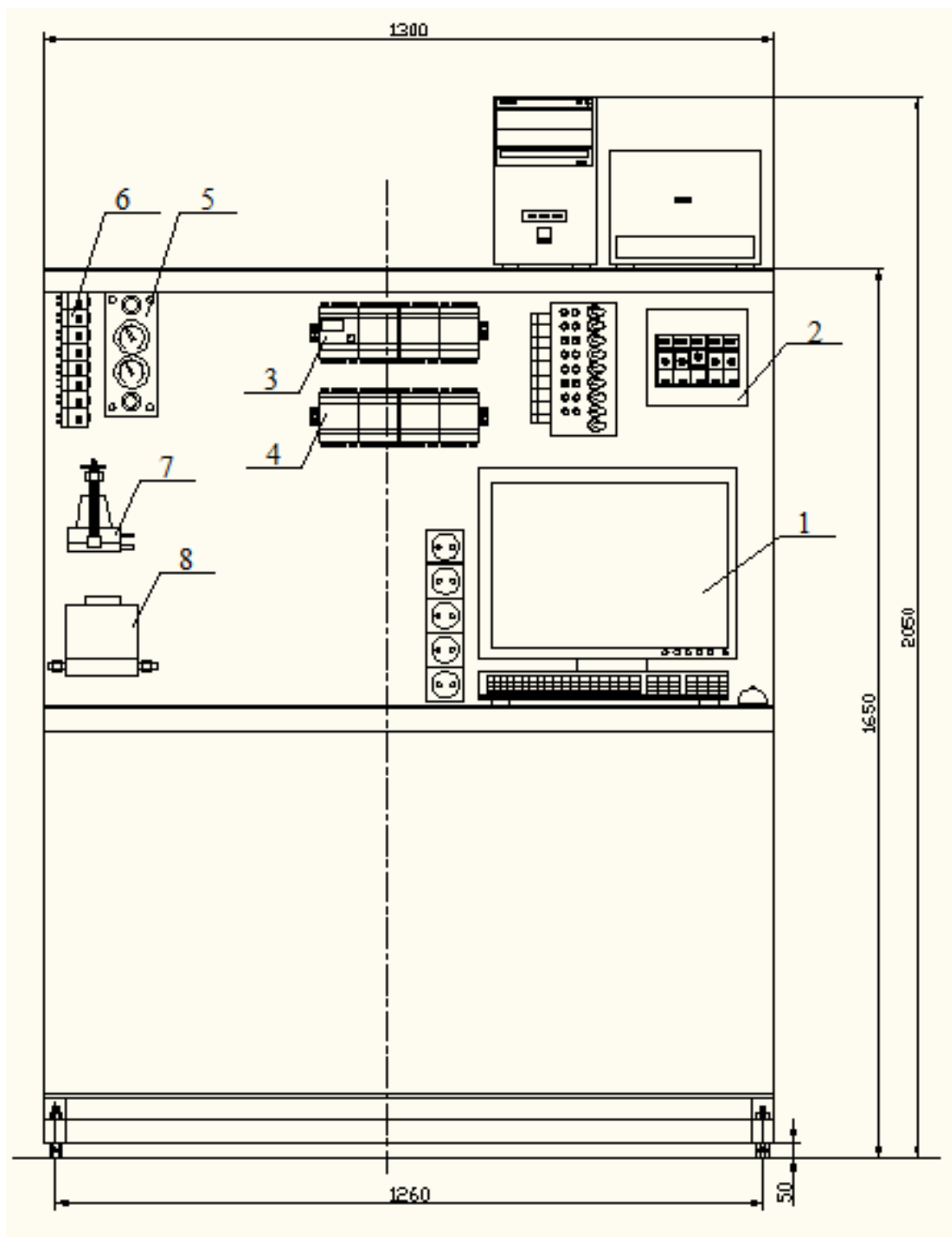
Рисунок 2.7 – Схема испытательного стенда ИСт2

Камера экспериментальная предназначена для размещения в ней датчика. Камера позволяет создавать вокруг датчика необходимую концентрацию пробных газов (по отдельности и в смеси с необходимой пропорцией каждого компонента), а также поддерживать вокруг сенсора атмосферу с определенными параметрами – температурой, давлением, влажностью, то есть моделировать реальную атмосферу, содержащую газы – ОПЗАВ.

Камера экспериментальная размещается в шкафу вытяжном. На ней закреплены датчики соответствующих параметров, блок задания температуры камеры. Через блок клапанов газовой панели осуществляется подача в камеру необходимых газовых потоков. Камера экспериментальная выполнена в металле и подготовлена к монтажу на ней различных устройств и приборов.

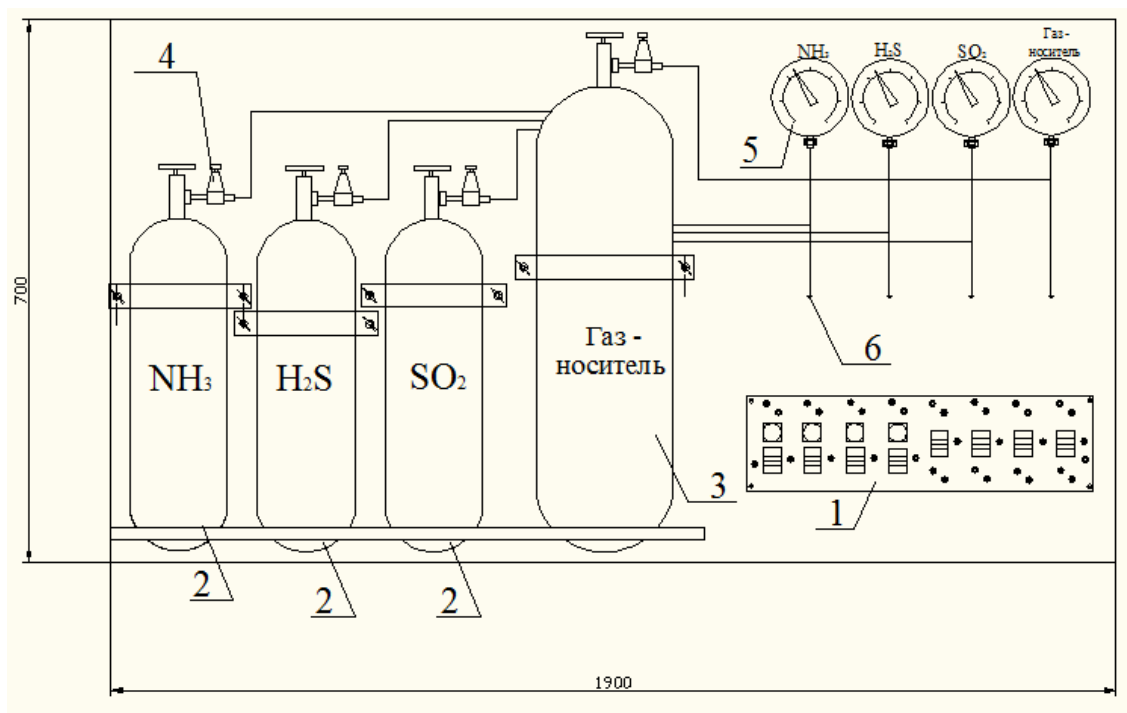
Панель газовая (рисунок 2.9). Является элементом газовой части данного стенда. На ней размещаются баллоны с пробными газами и газом-носителем, а также элементы формирования и коммутации потоков этих газов. Панель газовая размещается (крепится) внутри шкафа вытяжного, что дает возможность безопас-

но работать с пробными газами. На панели закрепляются её элементы согласно сборочному чертежу и спецификации.



1 – ПЭВМ в составе: системный блок, монитор, клавиатура, мышь, принтер, 2 – Блок автоматов сети 220В, 3 – Блок функциональных приборов, 4 – Блоки питания устройств стенда, 5 – Блок пневматических задатчиков П23Д.4, 6 – Блок электроклапанов П1ПР.5, 7 – Стабилизатор расхода воздуха РРВ-1, 8 – регулятор расхода газа РРГ-12.

Рисунок 2.8 – Общий вид стенда приборного



1 – Блок клапанов, 2 – Баллоны газовые, высокого давления с соответствующими ОПЗАВ, 3 – Баллон газовый, высокого давления с газом-носителем, 4 – Редуктор газовый, 5 – Манометр ТМ-521, 0,16 МПа, 6 – Самогерметизирующийся газовый порт

Рисунок 2.9 – Общий вид газовой панели

Компрессор воздушный безмасляный ErgusPacific-24 предназначен для создания постоянного давления в «силовой» пневматической сети и обеспечивает работу различных вспомогательных пневматических устройств стенда. Является комплектным изделием. Подключение осуществляется к сети 220В,50Гц, через силовую аппаратуру стенда приборного и к тому же стенду приборному по пневмолинии к блоку подготовки и стабилизации давления воздуха КИПиА [87].

2.4 Методика нанесения пленок

Для повышения чувствительности и селективности, улучшения динамических свойств ОХС при взаимодействии с компонентами газовой среды на его поверхность наносилось специальное чувствительное покрытие, обеспечивающее обратимое взаимодействие с молекулами сероводорода. Нанесение тонких полимерных покрытий выполнено с помощью автоматизированной установки (рисунок 2.10), предназначенной для нанесения тонких полимерных покрытий из раствора методом полива на прозрачные подложки.

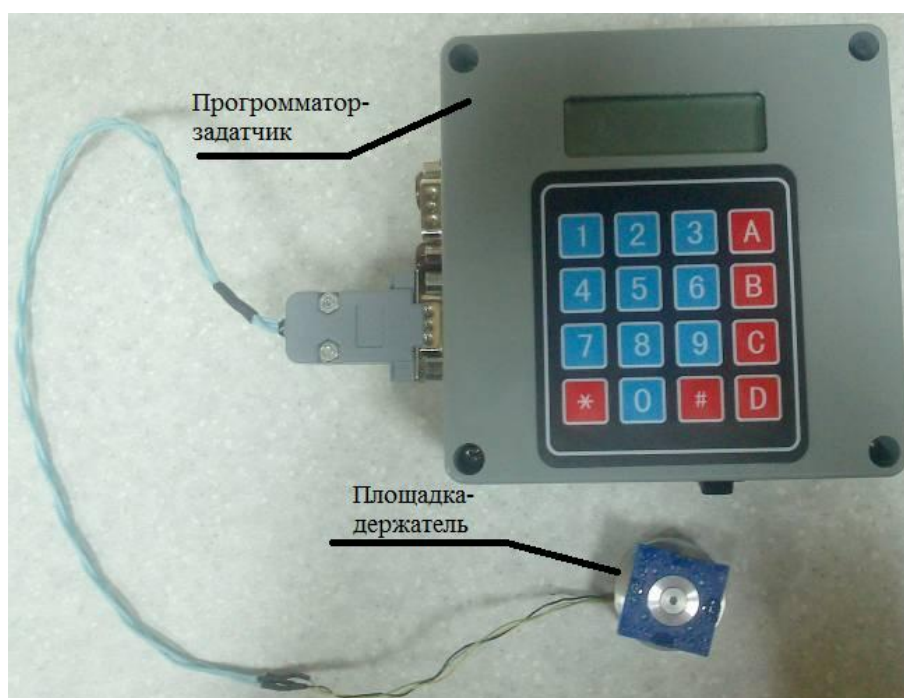


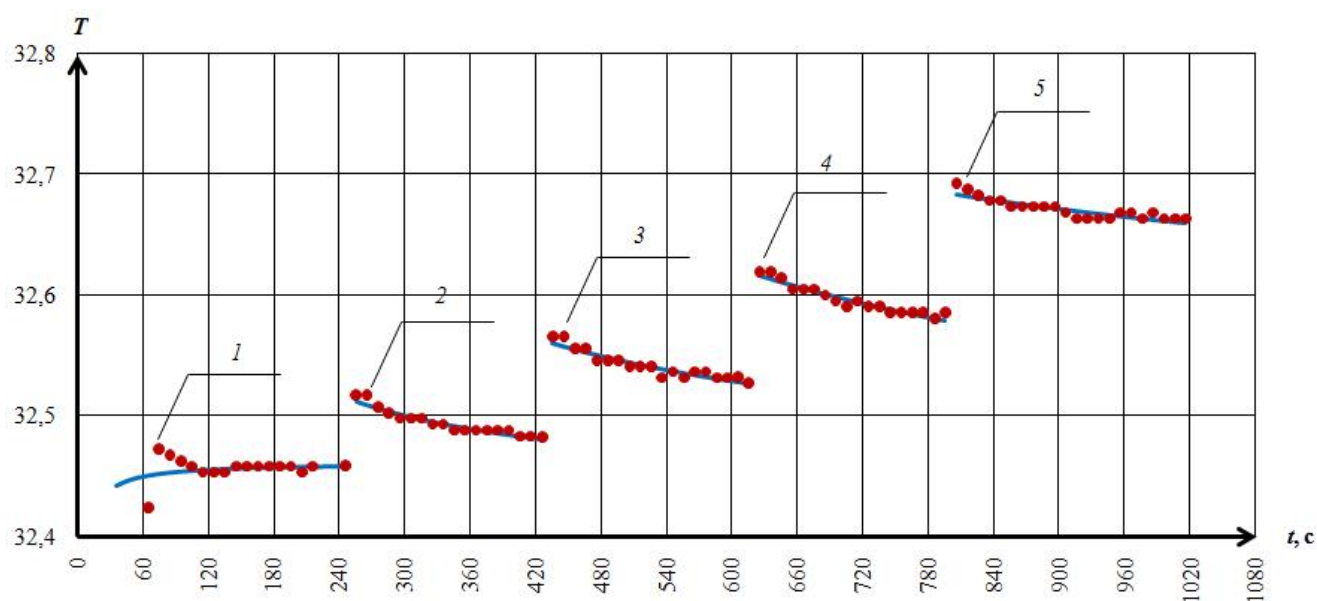
Рисунок 2.10 – Автоматизированной установки нанесения тонких полимерных покрытий

Для нанесения полимерных пленок исходные растворы содержали 0,015 г вещества в 1 мл растворителя. Толщины пленок измерены на интерференционном микроскопе МИИ-4 и составляют 0,040; 0,080; 0,250; 0,450 мкм с погрешностью 0,014 мкм.

Глава 3 Определение оптимальных условий проведения эксперимента

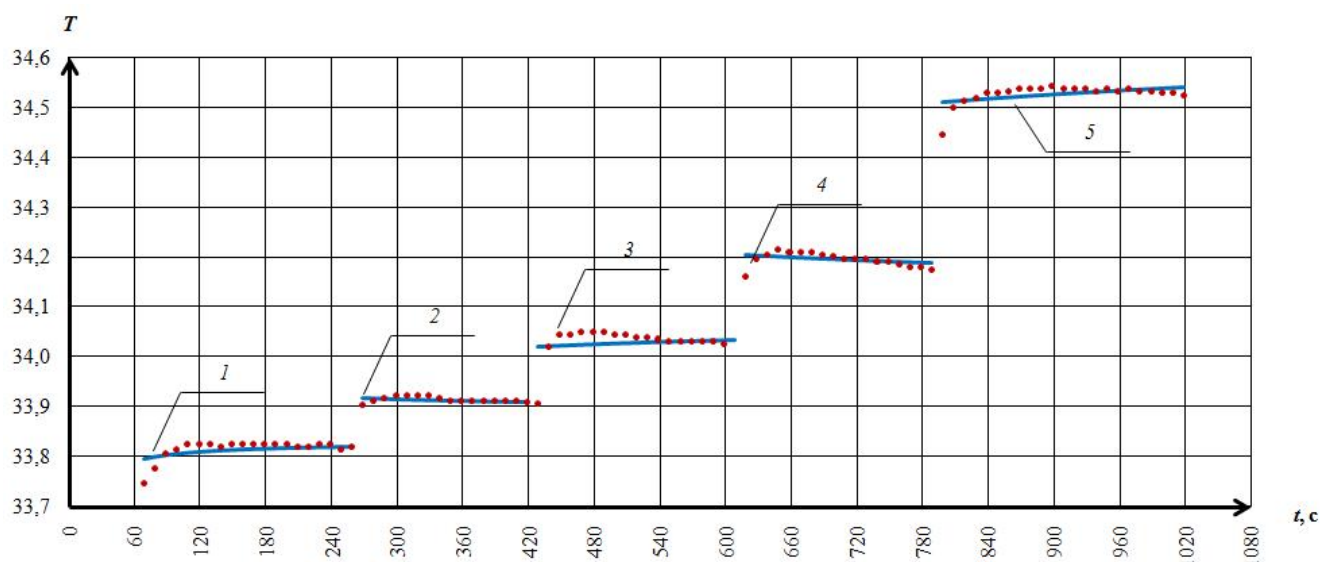
3.1 Исследование влияния толщины пленки на чувствительность сенсорных материалов

Для наблюдения сенсорного эффекта на чувствительных покрытиях – пленках полимеров в присутствии сероводорода образцы исследования помещались в измерительную камеру испытательного стенда (рисунок 2.7). При подключении питания система прогревалась в течение 30 минут. После выхода аналитического сигнала на стационарное значение происходило последовательное ступенчатое увеличение потока сероводорода в общем потоке газовой смеси. На рисунках 3.1 ÷ 3.5 приведены кинетические кривые напуска газо-воздушной смеси, содержащей сероводород, для образцов с чувствительным покрытием Д-924-Ст и толщинами, представленным в таблице 2.2.



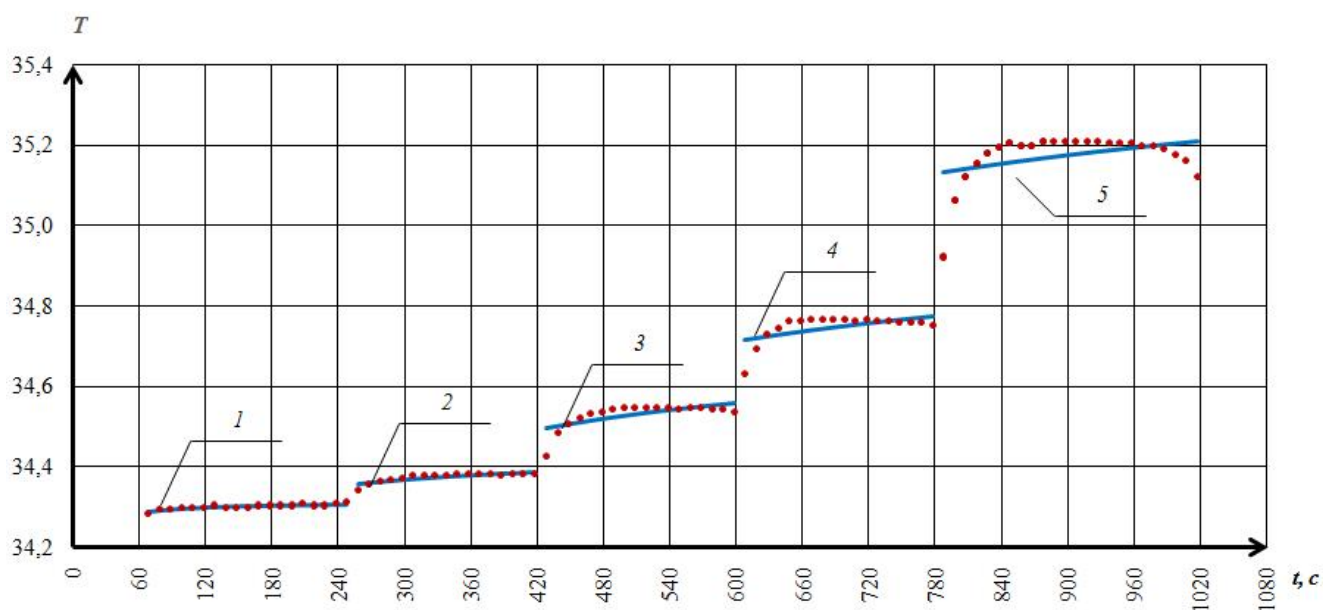
1 – Концентрация 1 мг/м³, 2 – Концентрация 2,25 мг/м³,
 3 – Концентрация 6,13 мг/м³, 4 – Концентрация 13,06 мг/м³,
 5 – Концентрация 26,50 мг/м³

Рисунок 3.1 – Кинетическая кривая напуска газо-воздушной смеси для образца с чувствительным покрытием Д-924-Ст и толщиной 0,04 мкм



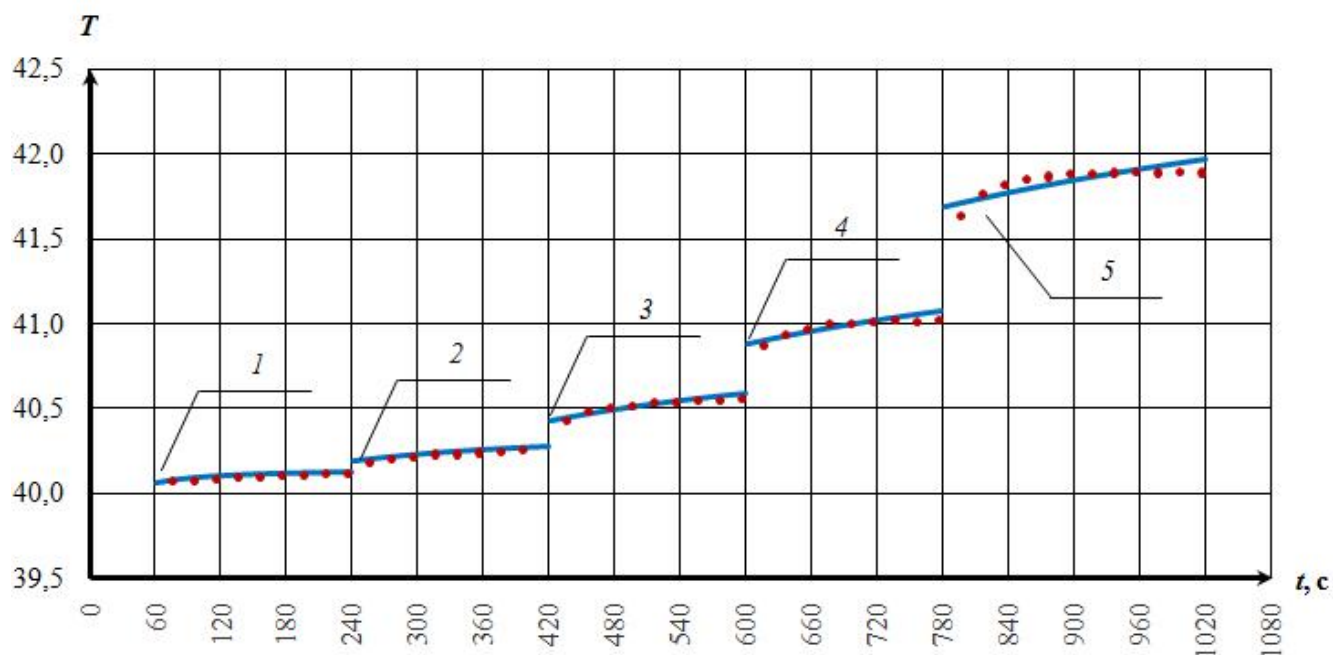
1 – концентрация 1 мг/м³, 2 – концентрация 2,25 мг/м³,
 3 – концентрация 6,13 мг/м³, 4 – концентрация 13,06 мг/м³,
 5 – концентрация 26,50 мг/м³

Рисунок 3.2 – Кинетическая кривая напуска газо-воздушной смеси для образца с чувствительным покрытием Д-924-Ст и толщиной 0,08 мкм



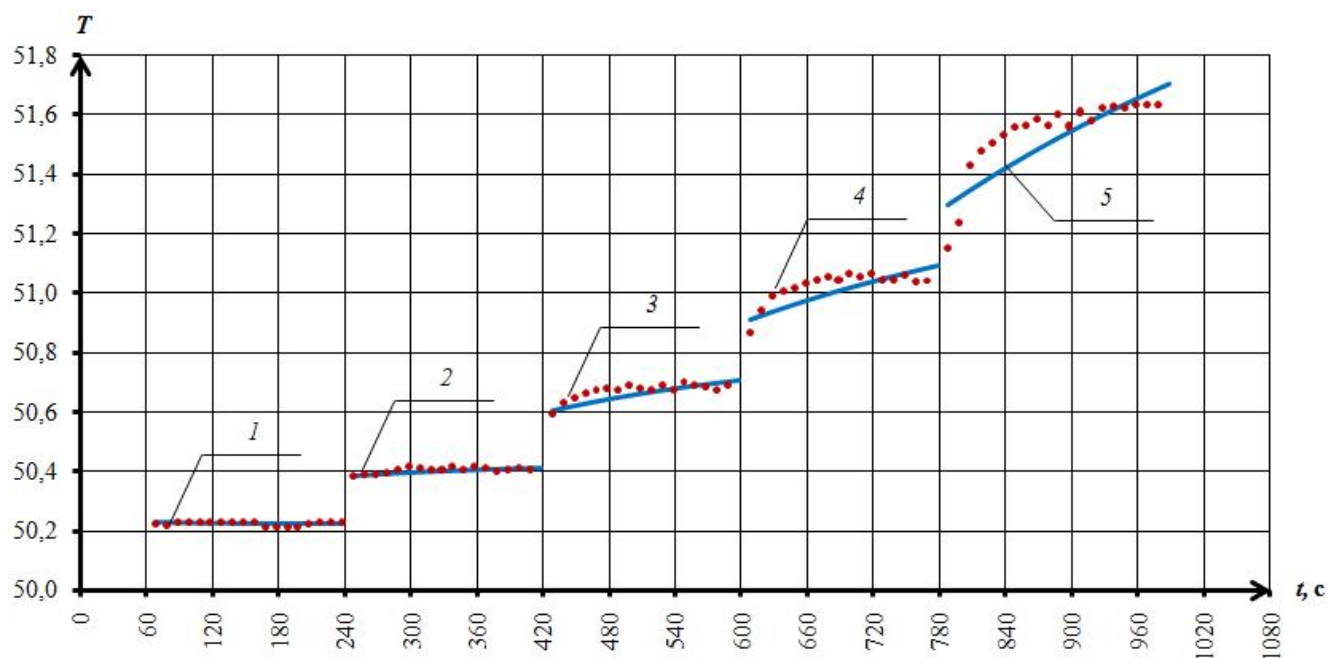
1 – концентрация 1 мг/м³, 2 – концентрация 2,25 мг/м³,
 3 – концентрация 6,13 мг/м³, 4 – концентрация 13,06 мг/м³,
 5 – концентрация 26,50 мг/м³

Рисунок 3.3 – Кинетическая кривая напуска газо-воздушной смеси для образца с чувствительным покрытием Д-924-Ст и толщиной 0,13 мкм



1 – концентрация 1 мг/м^3 , 2 – концентрация $2,25 \text{ мг/м}^3$, 3 – концентрация $6,13 \text{ мг/м}^3$,
4 – концентрация $13,06 \text{ мг/м}^3$, 5 – концентрация $26,50 \text{ мг/м}^3$

Рисунок 3.4 – Кинетическая кривая напуска газо-воздушной смеси для образца с чувствительным покрытием Д-924-Ст и толщиной $0,25 \text{ мкм}$



1 – концентрация 1 мг/м^3 , 2 – концентрация $2,25 \text{ мг/м}^3$, 3 – концентрация $6,13 \text{ мг/м}^3$,
4 – концентрация $13,06 \text{ мг/м}^3$, 5 – концентрация $26,50 \text{ мг/м}^3$

Рисунок 3.5 – Кинетические кривые напуска газо-воздушной смеси для образца с чувствительным покрытием Д-924-Ст и толщиной $0,45 \text{ мкм}$

Для построения градуировочных зависимостей каждый участок кинетической кривой (рисунки 3.1 ÷ 3.5), соответствующий определенной концентрации сероводорода, аппроксимировался методом наименьших квадратов при помощи функции (3.1).

$$T = \frac{t}{At + B} \quad (3.1)$$

где T – расчетное значение коэффициента пропускания; t – время, сек; A , B – коэффициенты.

В качестве аналитического сигнала принято изменение коэффициента пропускания, связанное с сорбцией молекул сероводорода чувствительным покрытием и его обесцвечиванием.

$$dT = \frac{T - T_0}{T_0}, \quad (3.2)$$

где T_0 – начальное значение коэффициента пропускания до напуска газовой смеси, содержащей сероводород; T – текущее значение коэффициента пропускания, взятое для конца каждого интервала, соответствующего определенной концентрации сероводорода в газовой смеси.

Для каждого образца получена градуировочная зависимость (рисунок 3.6).

Так как напуски газовой смеси осуществлялись при небольших давлениях, то теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра может быть применена для описания процесса. Теория Ленгмюра базируется на следующих положениях:

1. Поверхность адсорбента ограничена. Адсорбция вещества происходит не на всей поверхности, а только на активных центрах. Такими центрами могут служить отдельные атомы или группы атомов, выступающих над поверхностью адсорбента.

2. Каждый активный центр удерживает только одну молекулу.

3. Когда все активные центры заняты и поверхность адсорбента покрыта слоем толщиной в одну молекулу (мономолекулярный слой), наступает адсорбционное равновесие и дальнейшее увеличение адсорбции невозможно.

4. Процесс адсорбции имеет динамический характер. При равновесии скорость адсорбции и десорбции одинакова. Время пребывания молекулы на активном центре зависит от температуры.

5. Адсорбированные на активных центрах молекулы не взаимодействуют друг с другом [88].

С учетом выше изложенного, адсорбционное уравнение Ленгмюра относительно степени заполнения имеет вид (3.3).

$$q = \frac{p}{\frac{1}{K_p} + p}, \quad (3.3)$$

где K_p – константа адсорбционного равновесия, 1/Па; p – равновесное давление газа, Па.

При малых давлениях ($p \rightarrow 0$) уравнение Ленгмюра для адсорбции может быть записано в виде (3.4).

$$q = K_p p, \quad (3.4)$$

что соответствуют закону Генри: величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации.

Зависимость аналитического сигнала от парциального давления сероводорода наилучшим образом аппроксимировались функциями виды (3.3, 3.4). Параметры аппроксимирующих функций представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры аппроксимирующих функций градуировочных зависимостей

№	Толщина чувствительного слоя l , мкм	Вид функции	Коэффициенты		Коэффициент корреляции
			A	B	
1	2	3	4	5	6
1	0,040±0,014	$Y = \frac{X}{AX + B}$	0,936 ± 0,077	0,829 ± 0,077	0,992

1	2	3	4	5	6
2	0,080±0,014	$Y = AX + B$	1,151 ± 0,067	0,275 ± 0,065	0,996
3	0,130±0,014	$Y = AX + B$	1,435 ± 0,063	0,140 ± 0,062	0,998
4	0,250±0,014	$Y = AX + B$	2,445 ± 0,049	0,202 ± 0,047	0,999
5	0,450±0,014	$Y = AX + B$	2,162 ± 0,150	0,037 ± 0,145	0,994

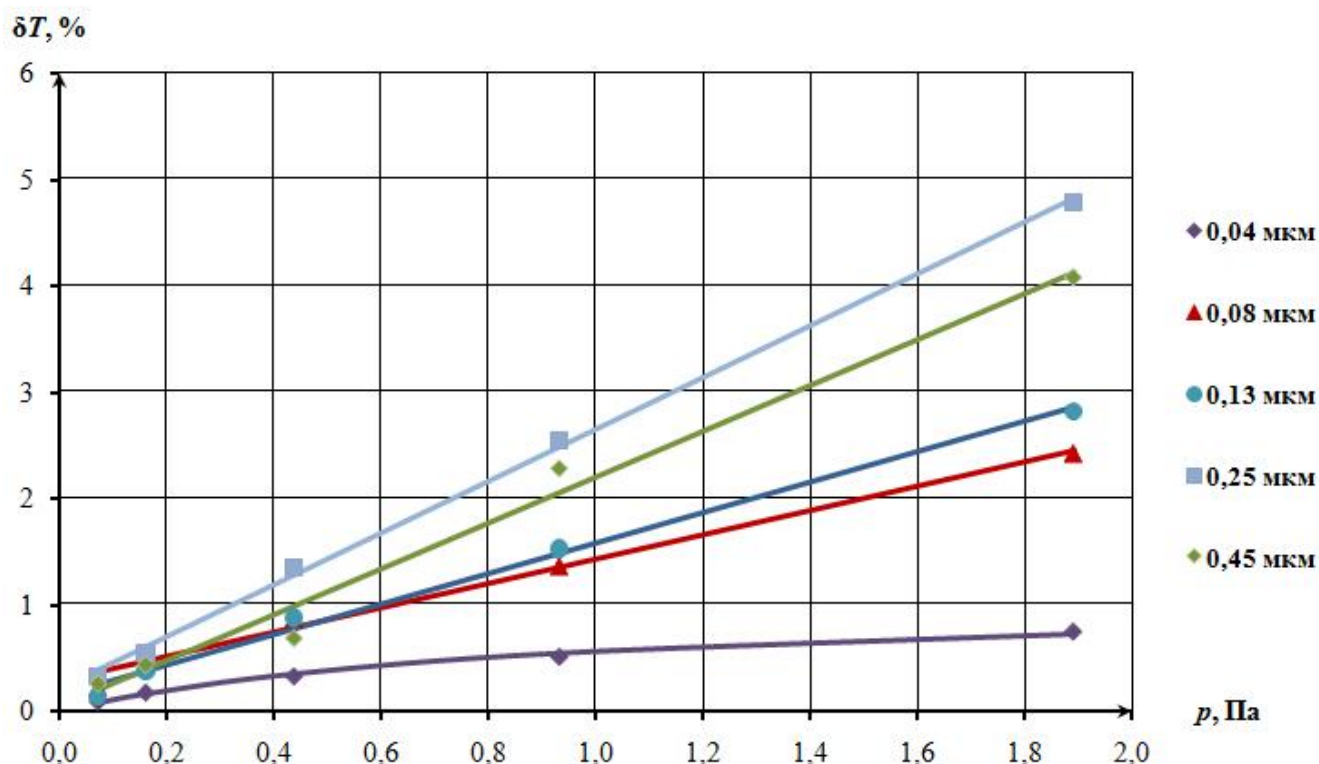


Рисунок 3.6 – Градуировочные зависимости для образцов с разными толщинами чувствительного покрытия Д-924-Ст

В качестве меры сенсорной чувствительности принята константа равновесия, за меру сенсорного быстродействия – величина коэффициента диффузии газов в полимерные пленки.

Учитывая адсорбционное уравнение Ленгмюра (3.3), константа равновесия рассчитывается по формуле (3.5).

$$K_p = \frac{1}{A} \quad (3.5)$$

В том случае, когда изотерма сорбции описывается законом Генри (3.4), константа равновесия рассчитывается по формуле (3.6).

$$K_p = A \quad (3.6)$$

Коэффициент диффузии – количественная характеристика скорости диффузии, равная количеству вещества, проходящего в единицу времени через участок единичной площади при градиенте концентрации, равном единице.

Коэффициенты диффузии K_D определялись по кинетическим кривым, которые обрабатывались в соответствии с известным уравнением (3.7) [89].

$$\frac{D - D_0}{D_0} = \frac{4K_D t}{\pi l^2}, \quad (3.7)$$

где D_0 – начальное значение оптической плотности до напуска газа; D – изменение оптической плотности после напуска газа в момент времени t ; l – толщина пленки, мкм.

Для каждого образца чувствительного покрытия, имеющего разные толщины, рассчитаны константа равновесия K_p , в соответствии с формулами 3.5 или 3.6, и коэффициент диффузии K_D (3.7). Результаты расчетов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты обработки экспериментальных данных

№	Толщина чувствительного слоя l , мкм	Константа равновесия, K_p 1/Па	Коэффициент диффузии, K_D мкм ² /с
1	0,040 ± 0,014	3,487	9,217·10 ⁻¹⁵
2	0,080 ± 0,014	1,198	2,518·10 ⁻¹²
3	0,130 ± 0,014	1,516	5,245·10 ⁻¹²
4	0,250 ± 0,014	3,020	6,812·10 ⁻¹¹
5	0,450 ± 0,014	2,162	6,620·10 ⁻¹¹

На рисунках 3.7 и 3.8 представлены графики зависимости сенсорной чувствительности и сенсорного быстродействия от толщины чувствительного покрытия соответственно.

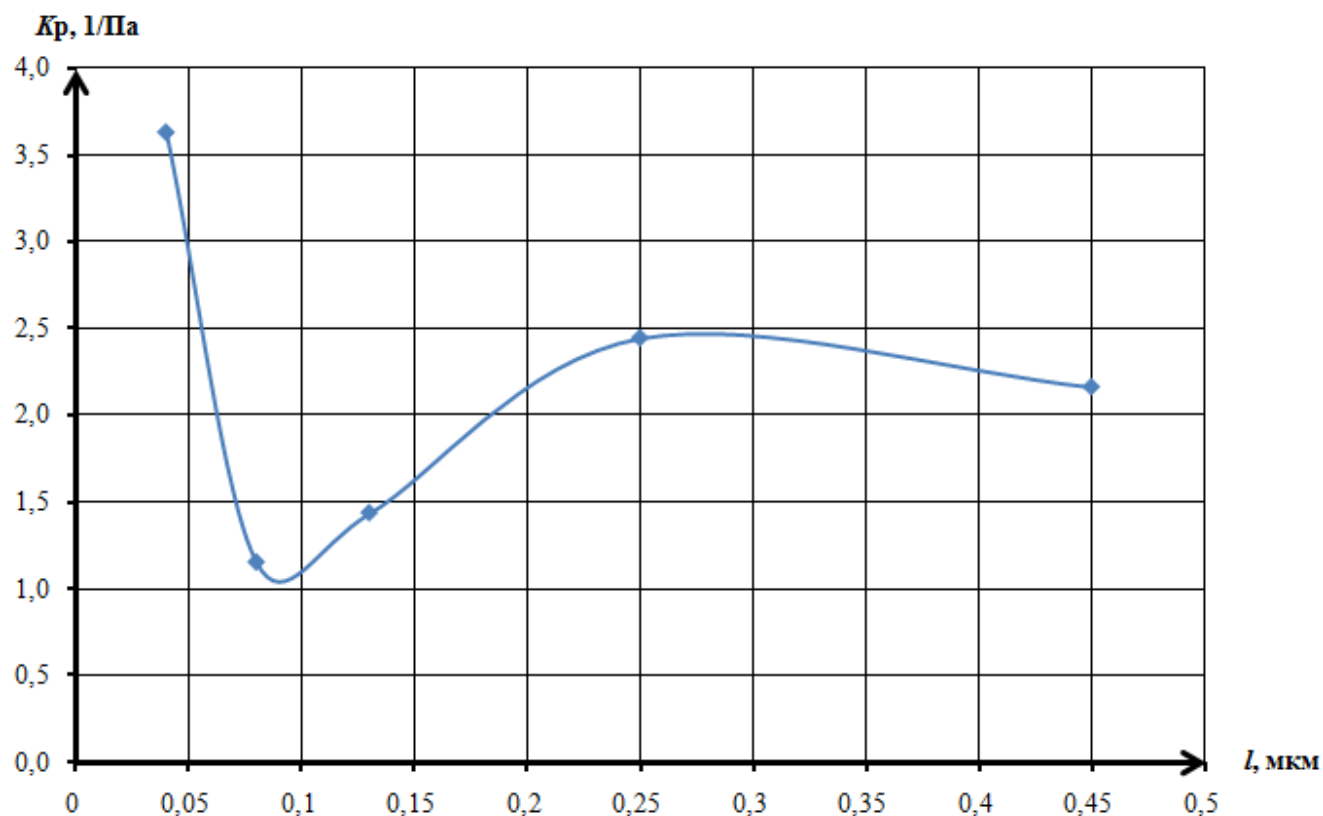


Рисунок 3.7 – Зависимость константы равновесия
от толщины чувствительного покрытия

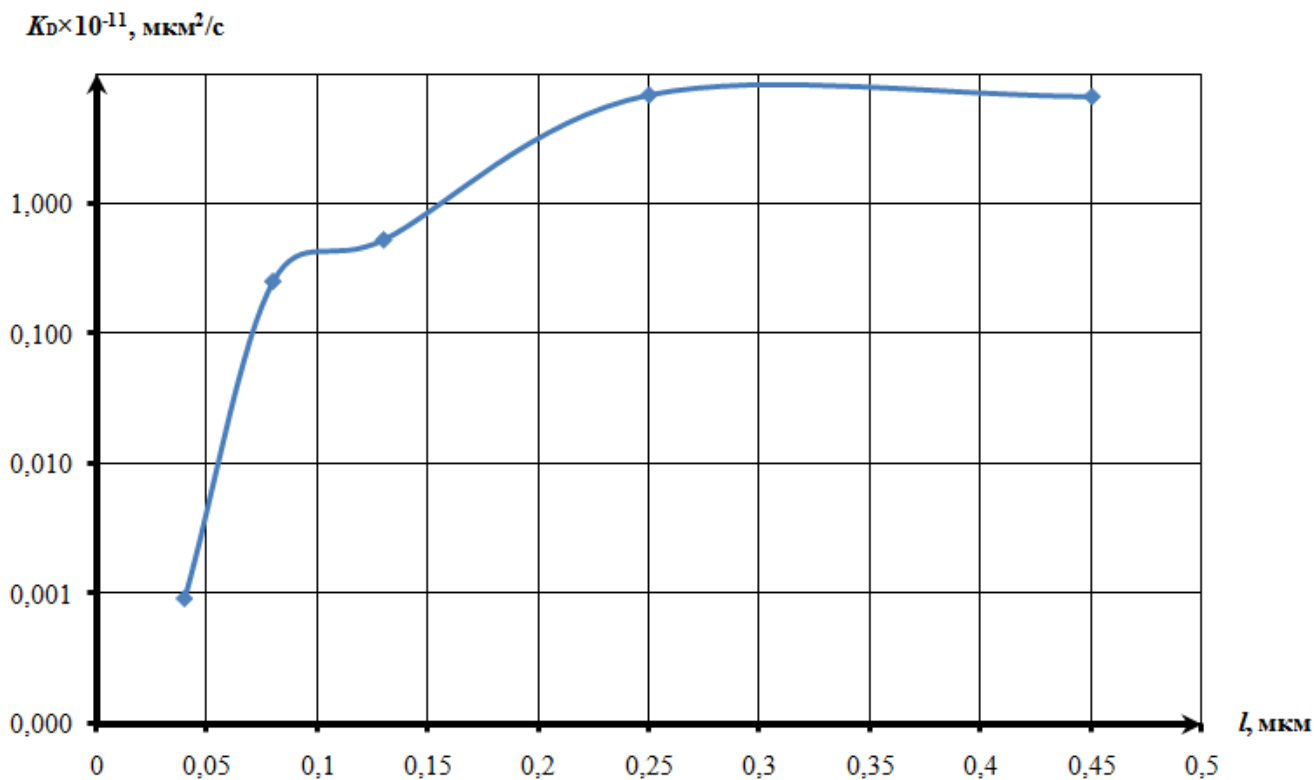


Рисунок 3.8 – Зависимость коэффициента диффузии
от толщины чувствительного покрытия

Установлено (таблица 3.2, рисунки 3.7 и 3.8), что наилучшие сенсорные характеристики достигаются при толщине чувствительного слоя 0,250 мкм.

3.2 Определение оптимальной длины волны

Для определения оптимальной длины волны света, проходящего через ОХС, осуществлялось снятие спектра поглощения образца: световой поток от источника света с интенсивностью I_0 проходит через сенсор и на детектор падает световой поток отличной интенсивности I (рисунки 3.9 ÷ 3.15).

Измерение оптической плотности исследуемого вещества необходимо проводить при длине волны, которая соответствует максимуму поглощения излучений. Если исследуемое вещество обладает несколькими полосами поглощения, необходимо взять полосу, для которой коэффициент поглощения наиболее высок [60].

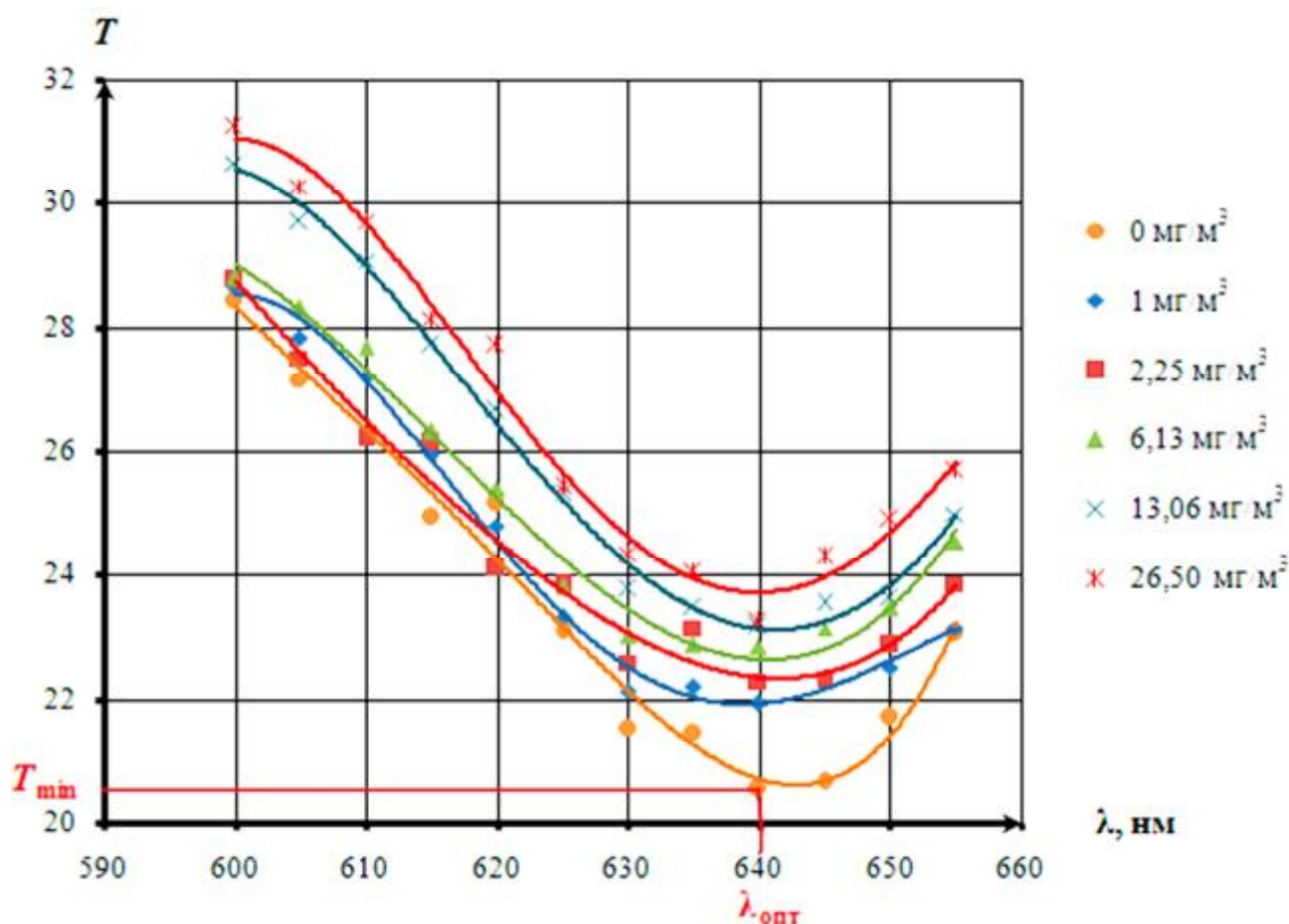


Рисунок 3.9 – Спектр поглощения образца Д-923-Ст

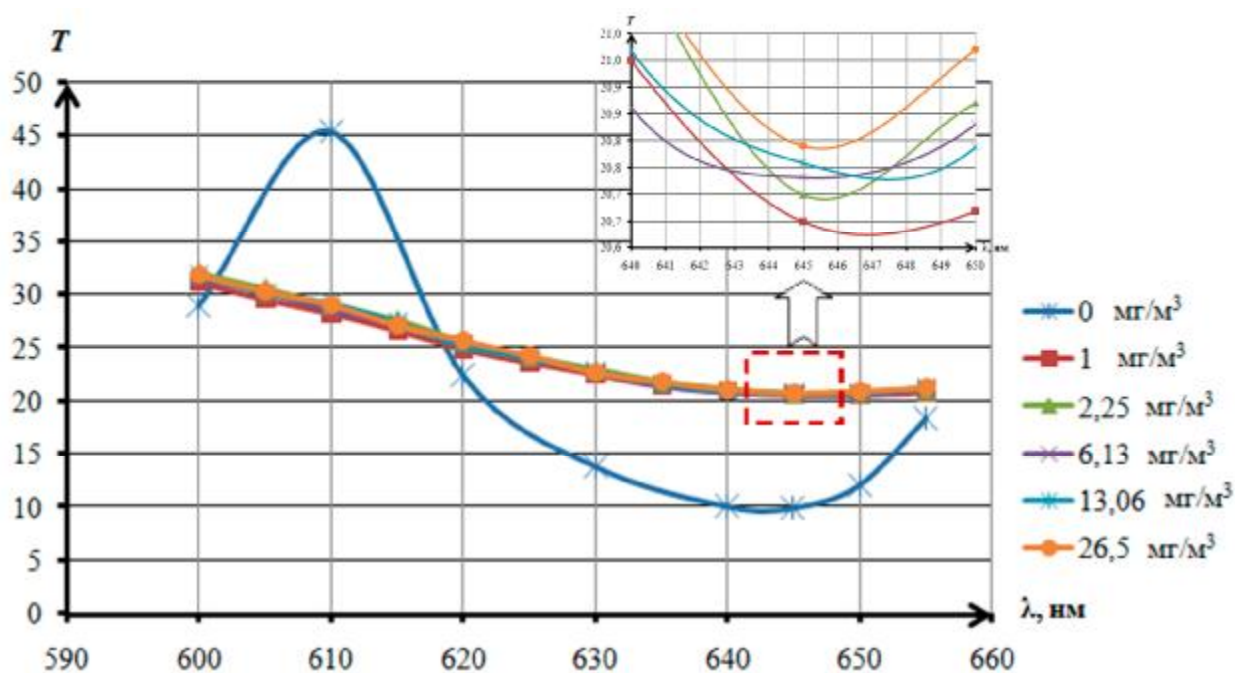


Рисунок 3.10 – Спектр поглощения образца N 537

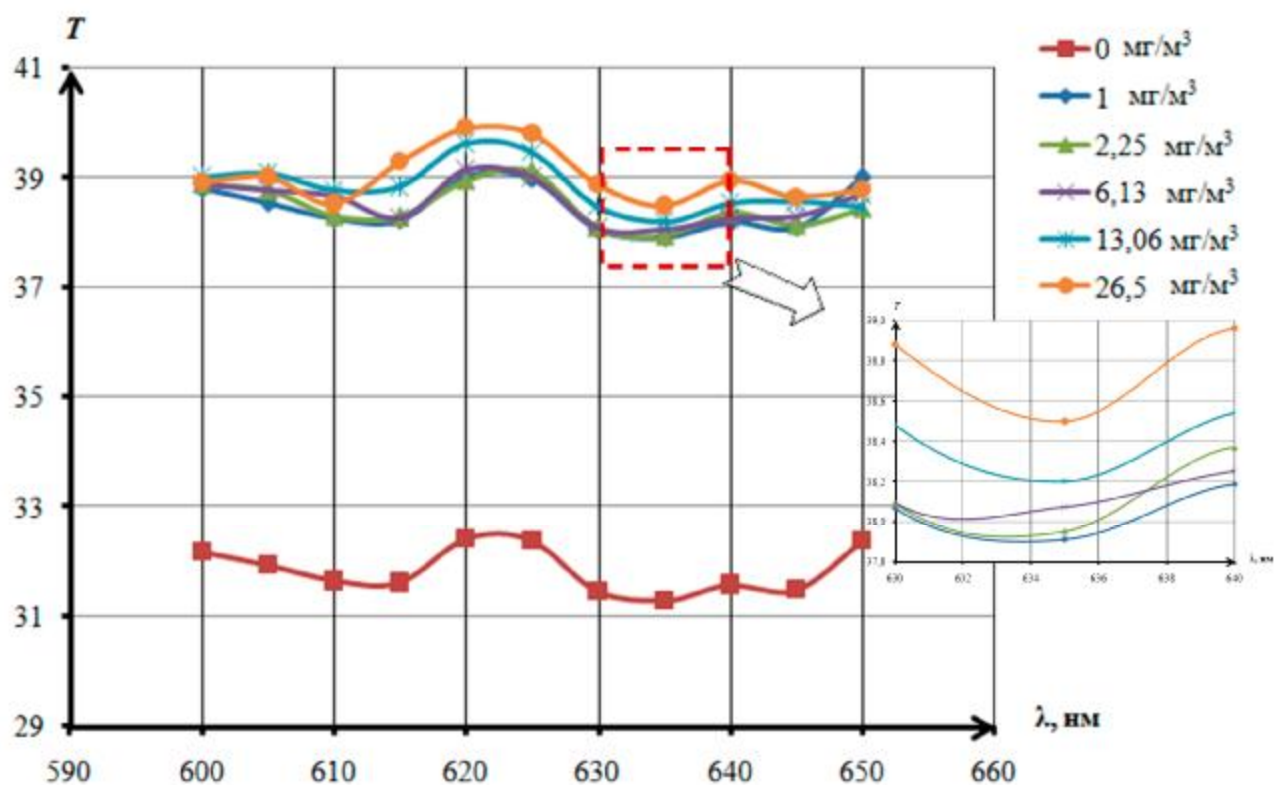


Рисунок 3.11 – Спектр поглощения образца Д-924-Ст

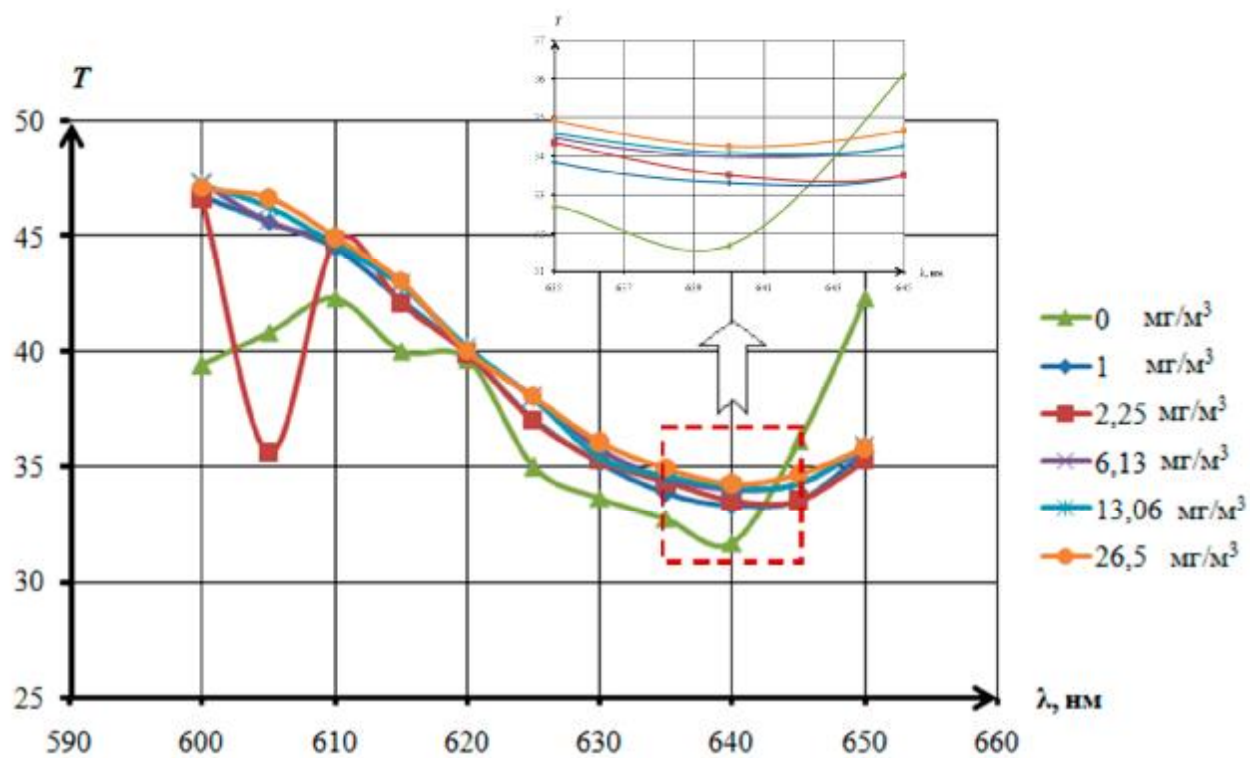


Рисунок 3.12 – Спектр поглощения образца Д-920-2-Ст

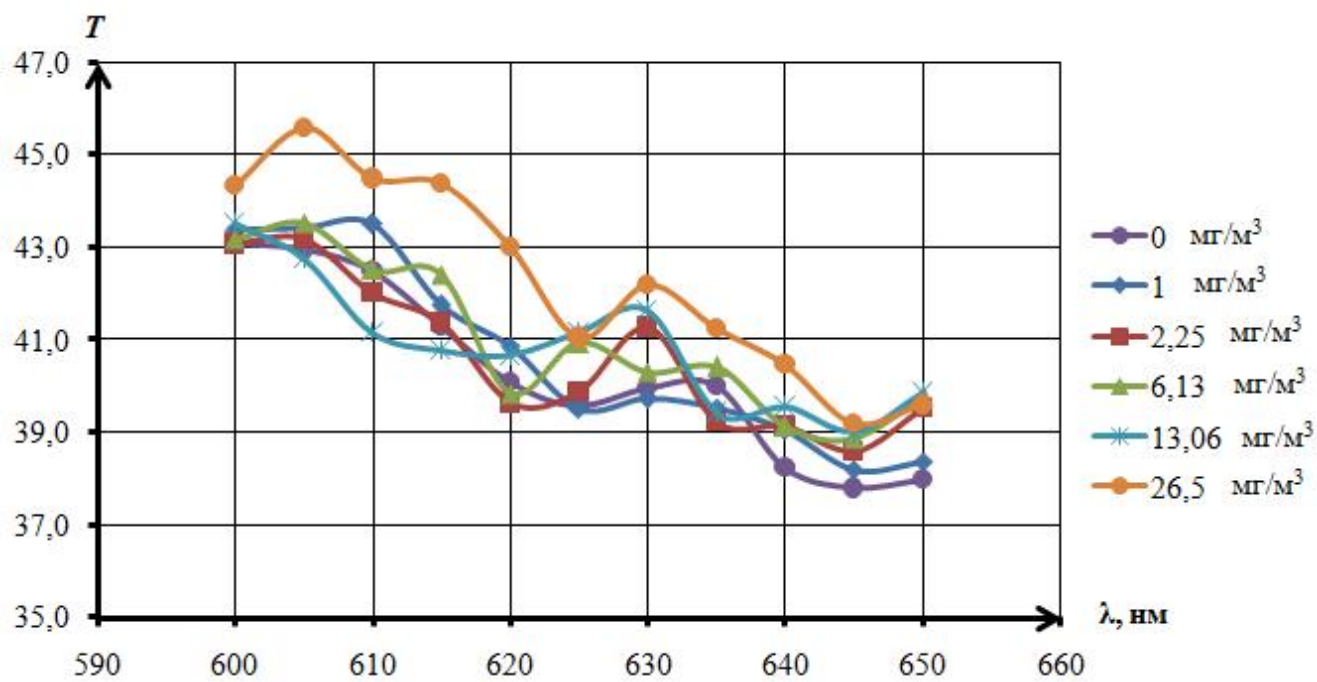


Рисунок 3.13 – Спектр поглощения образца N 538

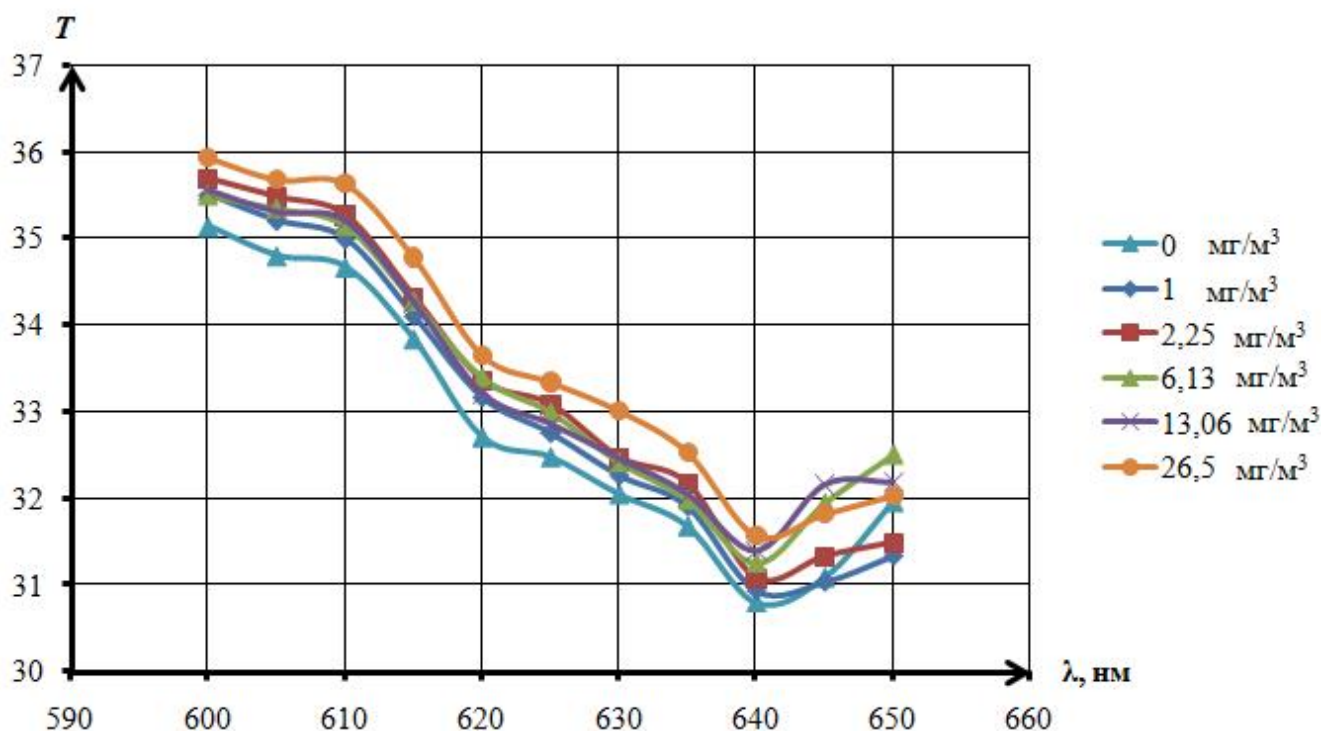


Рисунок 3.14 – Спектр поглощения образца Д-918-Ст

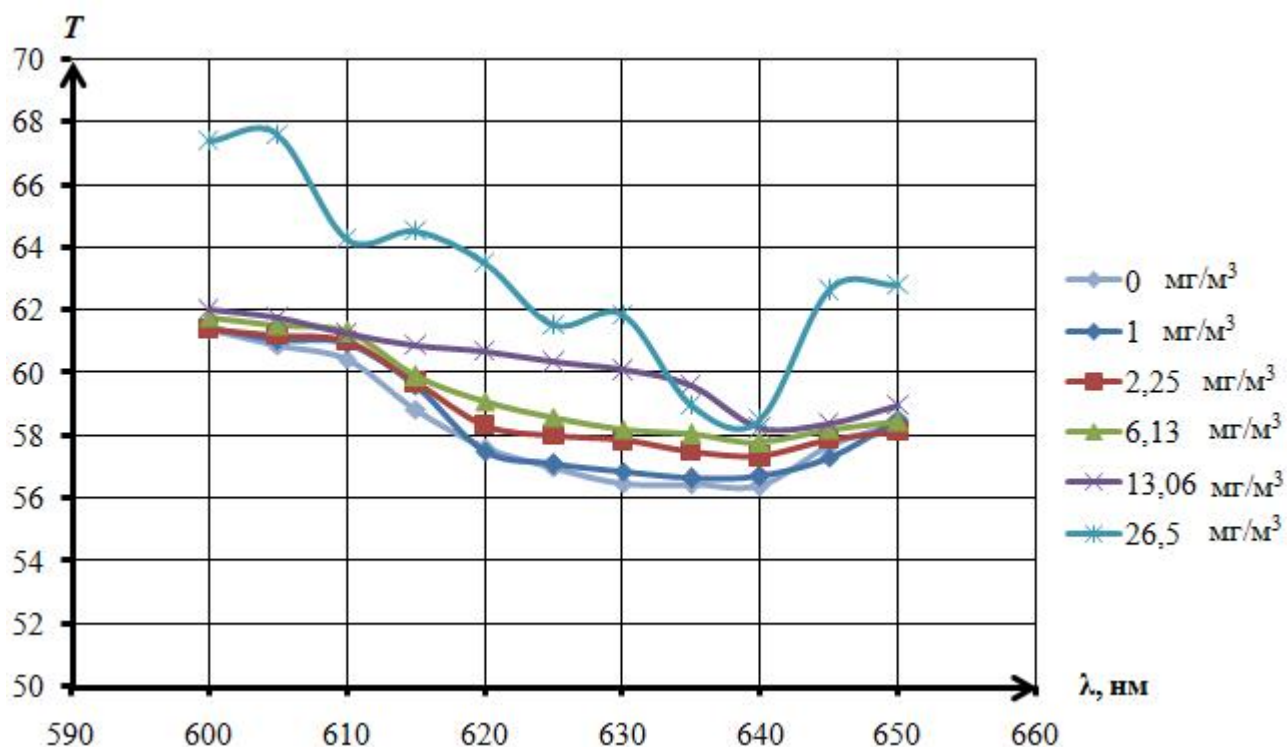


Рисунок 3.15 – Спектр поглощения образца 200-Ст

В таблице 3.3 представлены длины волн, при которых достигается максимальное поглощение для каждого из исследованных чувствительных покрытий.

Таблица 3.3 – Значения оптимальных длин волн для каждого чувствительного слоя

№	Чувствительное покрытие	Длина волны $\lambda_{\text{опт}}$, нм
1	N 537	645
2	Д-923-Ст	640
3	Д-924-Ст	635
4	Д-918-Ст	638
5	Д-920-2-Ст	640
6	N 538	645
7	200-Ст	640

Таким образом, в третьей главе диссертации определены оптимальные характеристики чувствительных покрытий: толщина чувствительного покрытия, при которой достигается наивысшая сенсорная чувствительность (0,250 мкм) и оптимальные длины волны для каждого чувствительного покрытия (таблица 3.3).

Полученные параметры будут учтены в главе 4 при исследовании газоадсорбционных и газодиффузионных свойств тонких пленок функциональных полимеров.

Глава 4 Исследование газoadсорбционных и газодиффузионных свойств тонких пленок функциональных полимеров

Для исследования газoadсорбционных и газодиффузионных свойств использовалась ячейка, содержащая пластину с нанесенным чувствительным слоем (функциональным полимером модифицированным органическими красителями) (рисунок 4.1). Выбор материала чувствительного покрытия зависит от времени срабатывания, чувствительности и времени регенерации сенсорных характеристик.

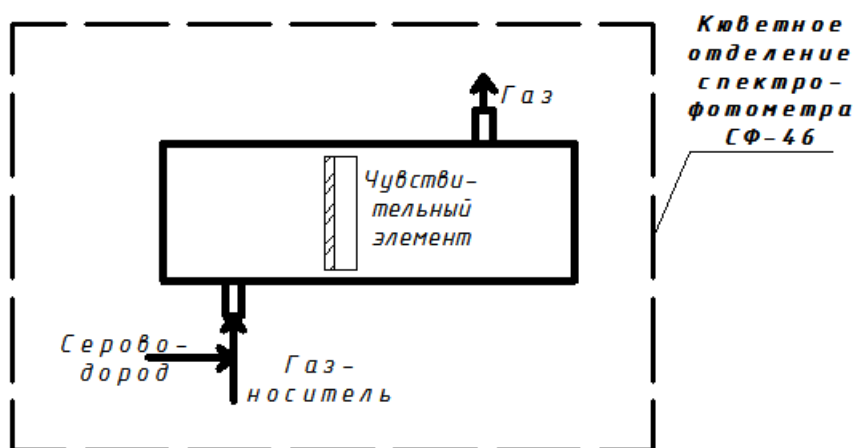
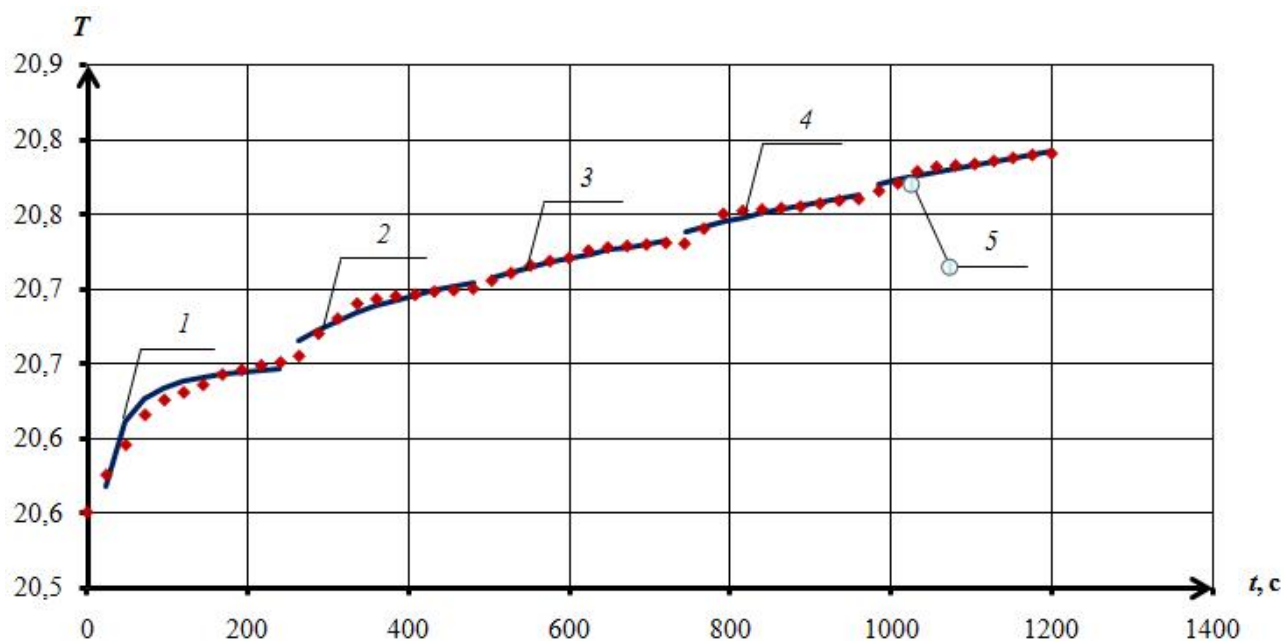


Рисунок 4.1 – Ячейка для исследования газoadсорбционных и газодиффузионных свойств

В качестве чувствительных покрытий рассматривалось семь функциональных полимеров: N 537, Д-924-Ст, Д-92092-Ст, N 538, Д-918-Ст, Д-923-Ст, 200-Ст. Для исследования газoadсорбционных и газодиффузионных свойств чувствительных покрытий осуществлялось снятие кинетических кривых напуска газовой смеси, содержащей сероводород, при оптимальной длине волны, определенной для каждого чувствительного слоя в главе 3 (таблица 3.1) и толщиной чувствительного покрытия, при которой достигается наивысшая сенсорная чувствительность (0,25 мкм).

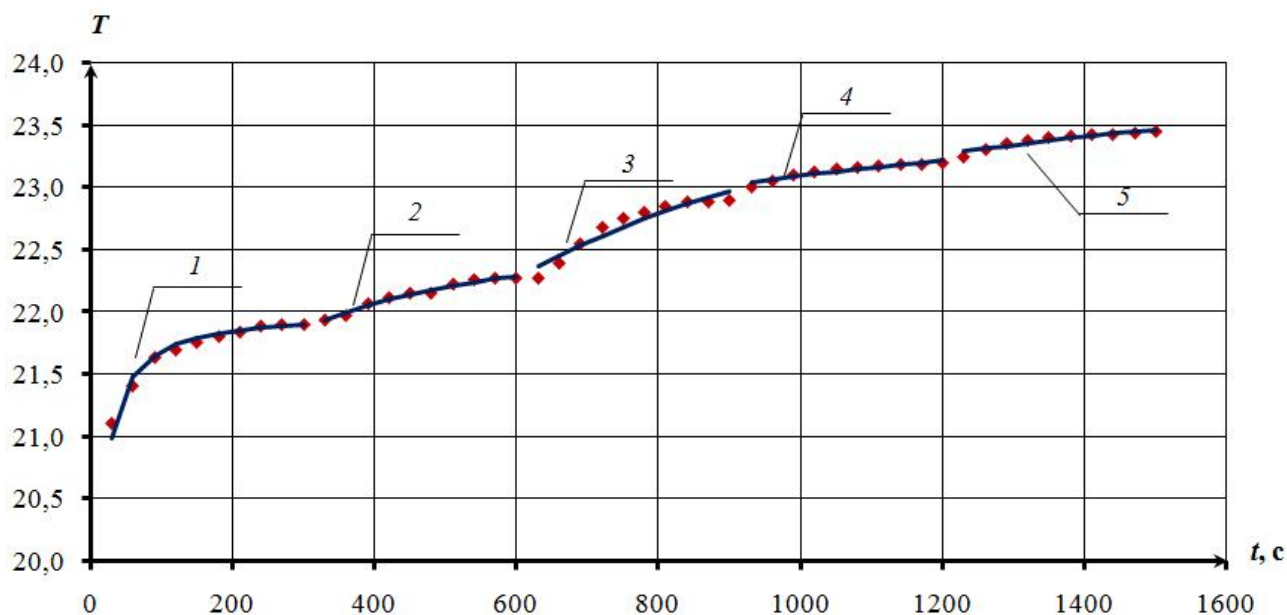
После выхода аналитического сигнала на стационарное значение, осуществлялось последовательное увеличение концентрации сероводорода в общем потоке газовой смеси. Выполнялись напуски пяти концентрации газа: 1,00 мг/м³, 2,25 мг/м³, 6,13 мг/м³, 13,06 мг/м³, 26,50 мг/м³. После получения конечного откли-

ка система продувалась искусственным воздухом, в качестве которого использовалась азотно-кислородная смесь. Кинетические кривые напуска газо-воздушной смеси, содержащей сероводород, представлены на рисунках 4.2 ÷ 4.8.



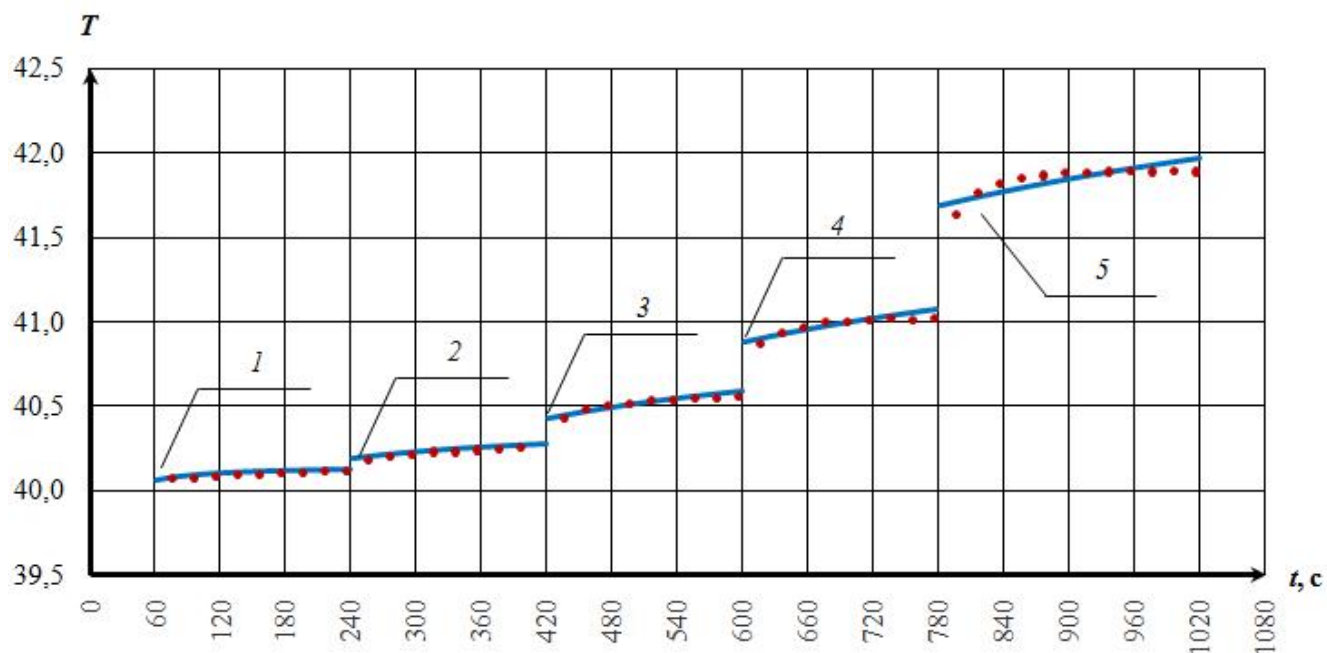
1 – Концентрация 1 мг/м³, 2 – Концентрация 2,25 мг/м³, 3 – Концентрация 6,13 мг/м³,
4 – Концентрация 13,06 мг/м³, 5 – Концентрация 26,50 мг/м³

Рисунок 4.2 – Кинетическая кривая напуска газо-воздушной смеси, содержащей сероводород для образца с чувствительным покрытием N 537



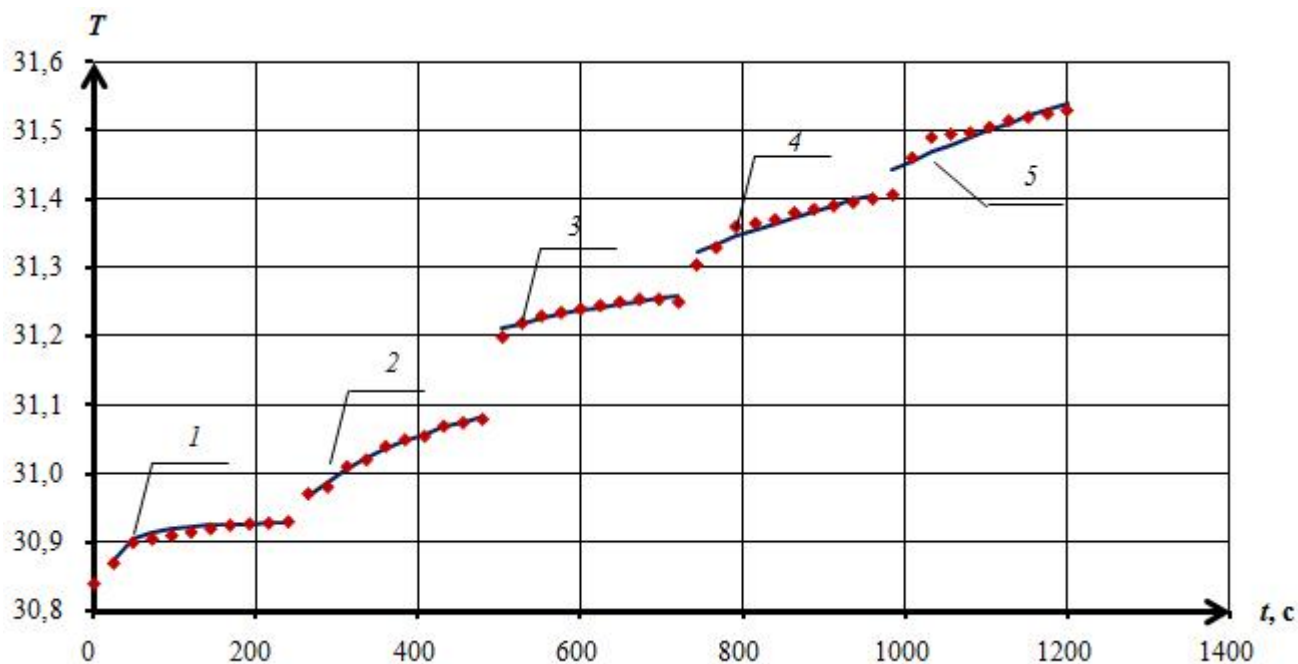
1 – Концентрация 1 мг/м³, 2 – Концентрация 2,25 мг/м³, 3 – Концентрация 6,13 мг/м³,
4 – Концентрация 13,06 мг/м³, 5 – Концентрация 26,50 мг/м³

Рисунок 4.3 – Кинетическая кривая напуска газо-воздушной смеси, содержащей сероводород для образца с чувствительным покрытием Д-923-Ст



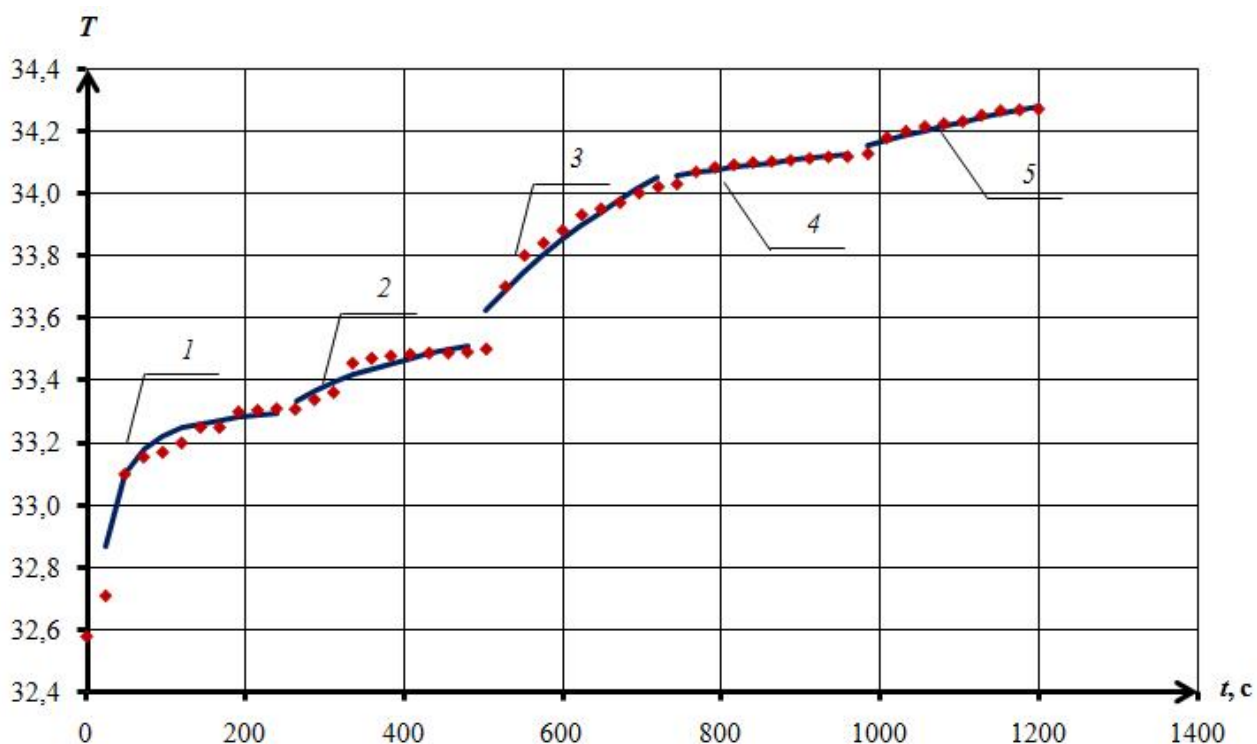
1 – Концентрация 1 mg/m^3 , 2 – Концентрация 2,25 mg/m^3 , 3 – Концентрация 6,13 mg/m^3 ,
4 – Концентрация 13,06 mg/m^3 , 5 – Концентрация 26,50 mg/m^3

Рисунок 4.4 – Кинетическая кривая напуска газо-воздушной смеси, содержащей сероводород для образца с чувствительным покрытием Д-924-Ст



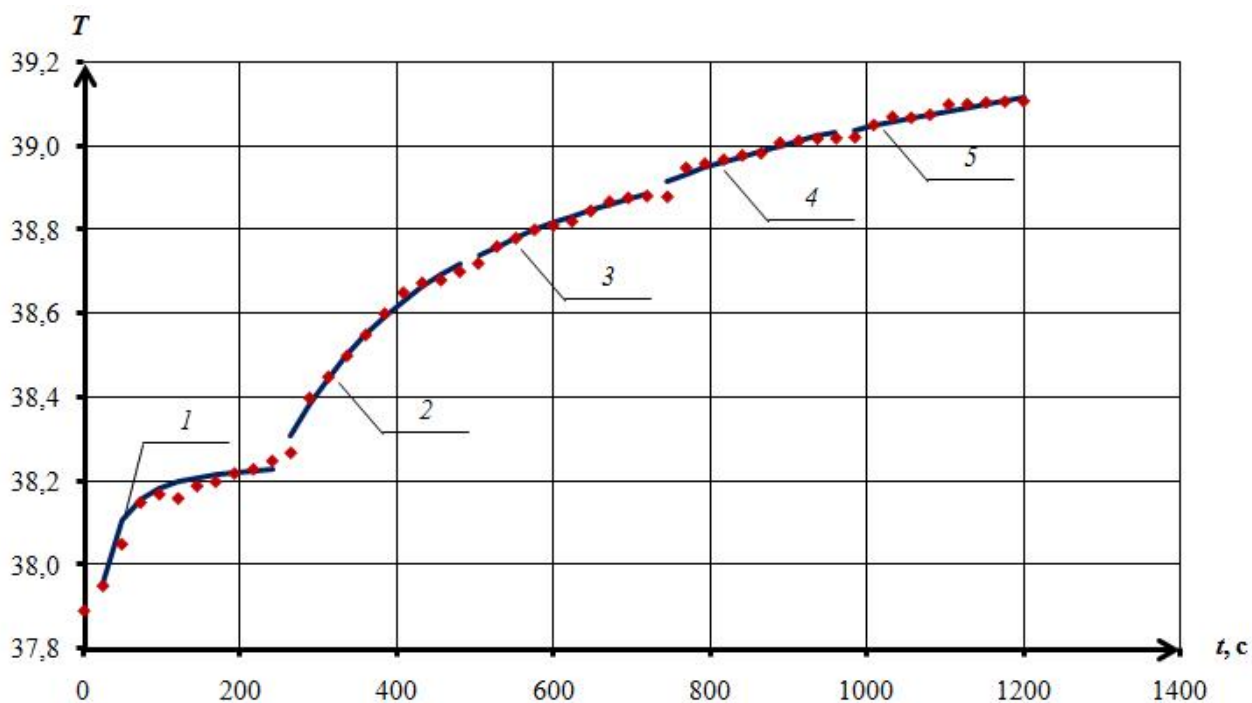
1 – Концентрация 1 mg/m^3 , 2 – Концентрация 2,25 mg/m^3 , 3 – Концентрация 6,13 mg/m^3 ,
4 – Концентрация 13,06 mg/m^3 , 5 – Концентрация 26,50 mg/m^3

Рисунок 4.5 – Кинетическая кривая напуска газо-воздушной смеси, содержащей сероводород для образца с чувствительным покрытием Д-918-Ст



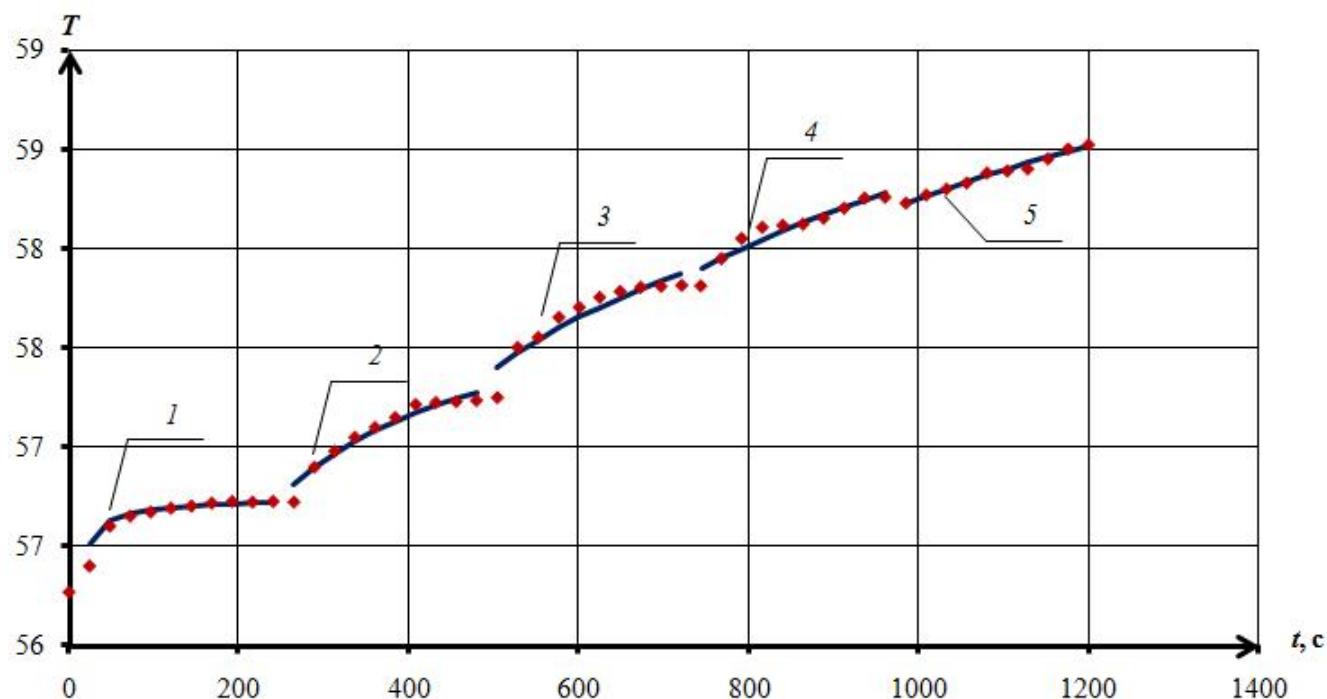
1 – Концентрация 1 mg/m^3 , 2 – Концентрация 2,25 mg/m^3 , 3 – Концентрация 6,13 mg/m^3 ,
4 – Концентрация 13,06 mg/m^3 , 5 – Концентрация 26,50 mg/m^3

Рисунок 4.6 – Кинетическая кривая напуска газо-воздушной смеси, содержащей сероводород для образца с чувствительным покрытием Д-920-2-Ст



1 – Концентрация 1 mg/m^3 , 2 – Концентрация 2,25 mg/m^3 , 3 – Концентрация 6,13 mg/m^3 ,
4 – Концентрация 13,06 mg/m^3 , 5 – Концентрация 26,50 mg/m^3

Рисунок 4.7 – Кинетическая кривая напуска газо-воздушной смеси, содержащей сероводород для образца с чувствительным покрытием N 538



1 – Концентрация 1 мг/м³, 2 – Концентрация 2,25 мг/м³, 3 – Концентрация 6,13 мг/м³,
4 – Концентрация 13,06 мг/м³, 5 – Концентрация 26,50 мг/м³

Рисунок 4.8 – Кинетическая кривая напуска газовой смеси, содержащей сероводород для образца с чувствительным покрытием 200-Ст

Для построения градуировочных графиков каждый участок кинетических кривых (рисунки 4.2 ÷ 4.8), соответствующий определенной концентрации газа, аппроксимировался методом наименьших квадратов при помощи функции (3.1).

Для каждого образца получена градуировочная зависимость (рисунок 4.9). В качестве величины аналитического сигнала принималось изменение коэффициента пропускания, связанное с сорбцией молекул сероводорода чувствительным покрытием и его обесцвечиванием.

Зависимость аналитического сигнала от парциального давления сероводорода аппроксимировалась функциями вида (3.3) или (3.4). Параметры аппроксимирующих функций представлены в таблице 4.1.

За меру сенсорной чувствительности принималась величина константы равновесия, за меру сенсорного быстродействия – величина коэффициента диффузии газов в полимерные покрытия. В том случае, когда градуировочная зависимость описывается уравнением Ленгмюра (3.3), константа равновесия рассчитывается

по формуле (3.5), когда законом Генри (3.4) – по формуле (3.6). Результаты расчетов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.1 – Параметры аппроксимирующих функций градуировочных зависимостей

№	Чувствительный слой	Функция	Коэффициенты		Коэффициент корреляции
			A	B	
1	Д924-Ст	$Y = AX + B$	$2,491 \pm 0,084$	$0,158 \pm 0,081$	0,999
2	N 538	$Y = \frac{X}{AX + B}$	$0,285 \pm 0,009$	$0,043 \pm 0,009$	0,999
3	Д918-Ст	$Y = \frac{X}{AX + B}$	$0,314 \pm 0,058$	$0,260 \pm 0,056$	0,963
4	Д923-Ст	$Y = \frac{X}{AX + B}$	$0,078 \pm 0,001$	$0,012 \pm 0,001$	0,999
5	Д920-2-Ст	$Y = \frac{X}{AX + B}$	$0,211 \pm 0,006$	$0,040 \pm 0,006$	0,999
6	N 537	$Y = \frac{X}{AX + B}$	$0,856 \pm 0,028$	$0,140 \pm 0,027$	0,999
7	200-Ст	$Y = \frac{X}{AX + B}$	$0,213 \pm 0,030$	$0,117 \pm 0,029$	0,977

Таблица 4.2 – Результаты расчетов обработки экспериментальных данных

№	Функциональный полимер	Константа равновесия, $(K_p)1/\text{Па}$	Коэффициент диффузии, $(K_D)\text{мкм}^2/\text{с}$
1	Д924-Ст	2,491	$6,812 \cdot 10^{-11}$
2	N 538	23,004	$1,586 \cdot 10^{-11}$
3	Д918-Ст	3,847	$3,974 \cdot 10^{-11}$
4	Д923-Ст	80,952	$2,942 \cdot 10^{-10}$
5	Д920-2-Ст	24,731	$5,361 \cdot 10^{-11}$
6	N 537	7,124	$6,406 \cdot 10^{-12}$
7	200-Ст	8,562	$1,231 \cdot 10^{-10}$

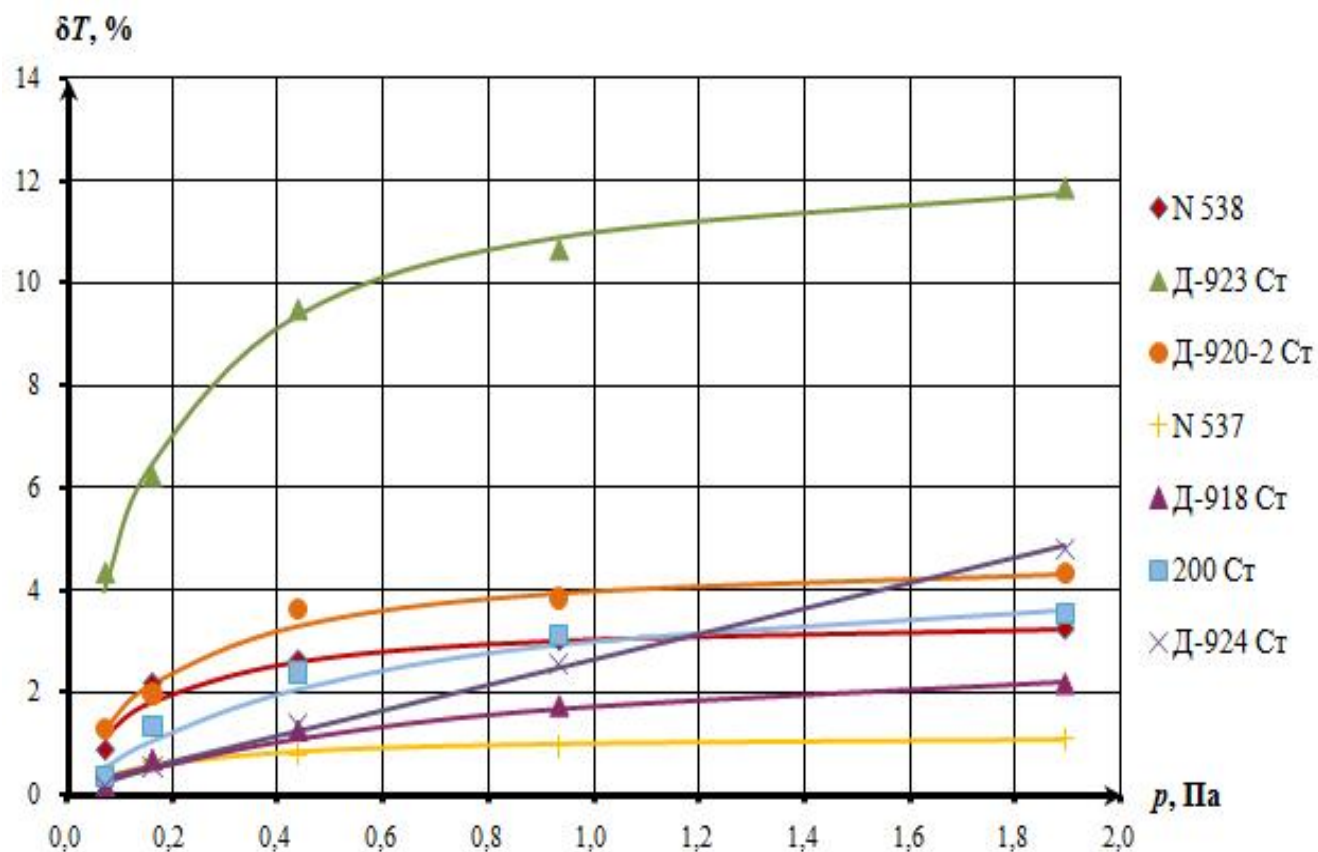


Рисунок 4.9 – Градуировочные зависимости для образцов с разными чувствительными покрытиями

По данным таблицы 4.2 построены диаграммы константы равновесия и коэффициента диффузии чувствительных покрытий (рисунок 4.10, 4.11).

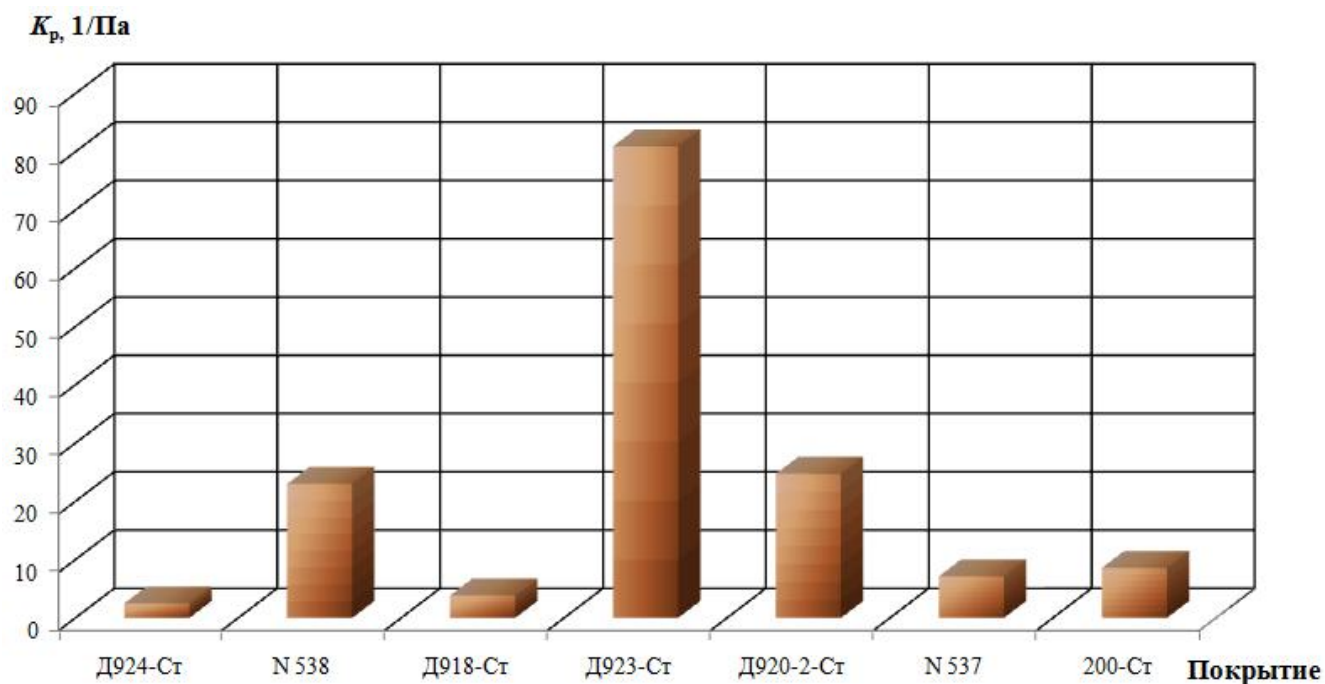


Рисунок 4.10 – Диаграмма константы равновесия

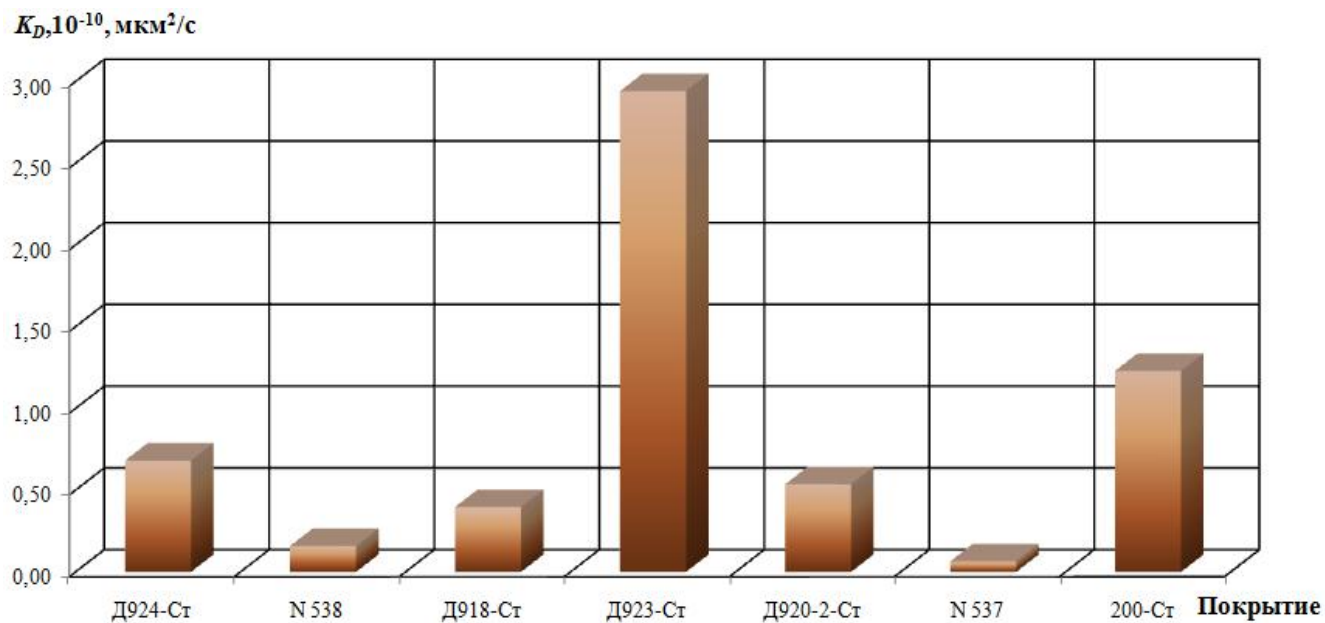


Рисунок 4.11 – Диаграмма коэффициента диффузии

Как видно из рисунков 4.10 и 4.11, наилучшими сенсорными характеристиками обладает пленка на основе гидролизованного сополимера стирола с малеиновым ангидридом модифицированного катионами бриллиантового зеленого стирола с малеиновым ангидридом (Д-923-Ст), которые было использовано для разработки ОХС мониторинга сероводорода в воздухе.

Глава 5 Разработка конструкции ОХС для решения задач обнаружения сероводорода в воздухе рабочей зоны

5.1 Описание конструкции ОХС сероводорода

Оптический химический сенсор (рисунок 5.1) представляет собой герметичный корпус, в котором размещены: источник света, оптический сенсор и фотоприемник.

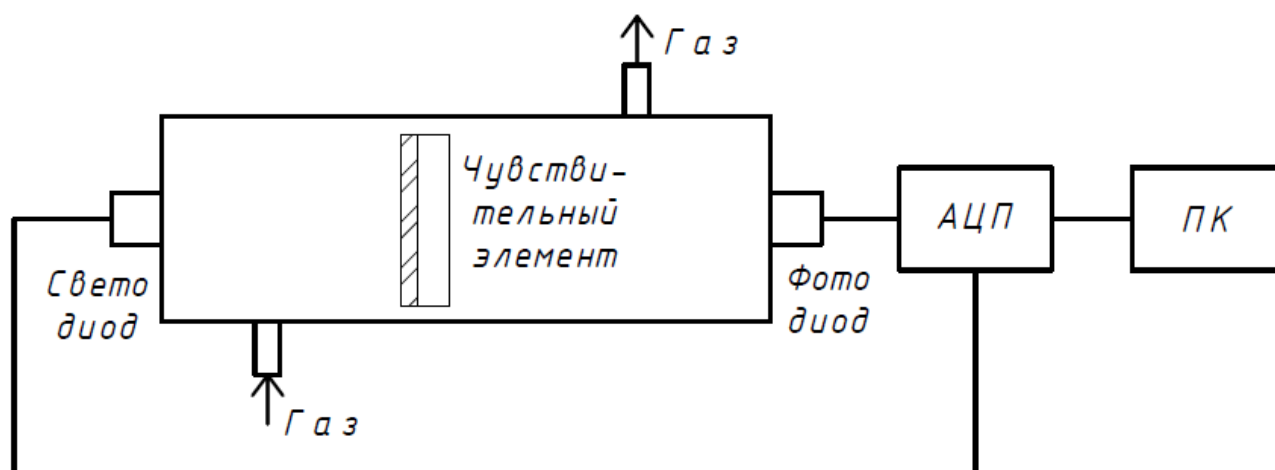


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема ОХС сероводорода

Питание устройства и передача данных осуществляется через порт USB. Регулировка яркости светодиода осуществляется при помощи последовательно включенного переменного резистора. Для измерения сопротивления применен резисторный делитель, в котором в качестве резистора по высокой стороне выступает переменный резистор, а в качестве резистора по нижней стороне – подстроечный.

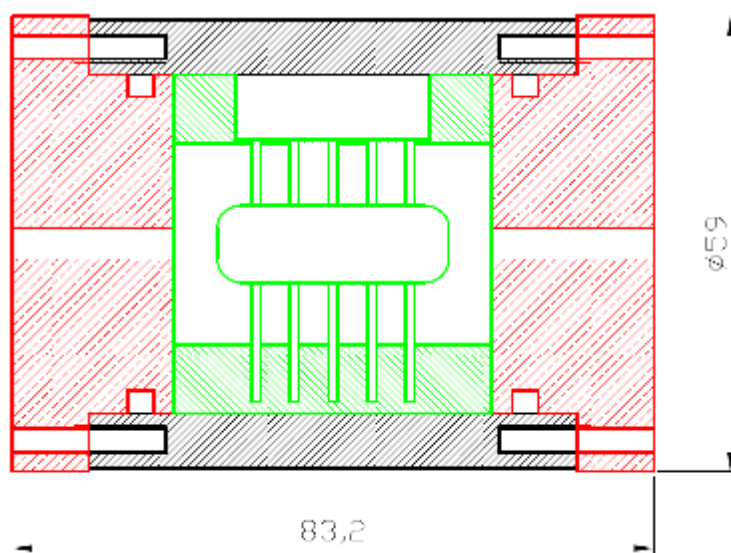
Основными компонентами устройства, влияющими на технические характеристики, являются:

- аналого-цифровой преобразователь (АЦП) ADS1110A0IDBVT;
- источник света – светодиод L-1543SRC-C;
- фотоприёмник – фотодиод VT90N1.

Чувствительный элемент – оптический химический сенсор (стеклянная пластина размером 20×20 мм с нанесенным чувствительным покрытием Д 923-Ст) находится в замкнутой камере (рисунок 5.2), имеющей входное и выходное отверстия для подачи анализируемого газа.



а)



б)

а) фотография измерительной ячейки в собранном виде;

б) чертеж камеры в разрезе

Рисунок 5.2 – Общий вид камеры

Выходные сигналы с фотодиода поступают на АЦП и далее на персональный компьютер (ПК), где обрабатываются в соответствии с заданным алгоритмом работы, заложенным в прикладное программное обеспечение (ППО) для экспериментального образца ОХС сероводорода, обеспечивающее визуализацию и обработку полученной информации, в удобном для пользователя виде.

Прикладное программное обеспечение для экспериментального образца ОХС сероводорода (рисунок 5.3), представляет собой программу для IBM-

совместимого персонального компьютера, написанную на языке C#.NET Framework версии 4.5, в операционной среде Microsoft Windows 7 SP2, объемом в машиночитаемой форме – 738 Кбайт, и предназначенную для визуализации данных, поступающих от ОХС.

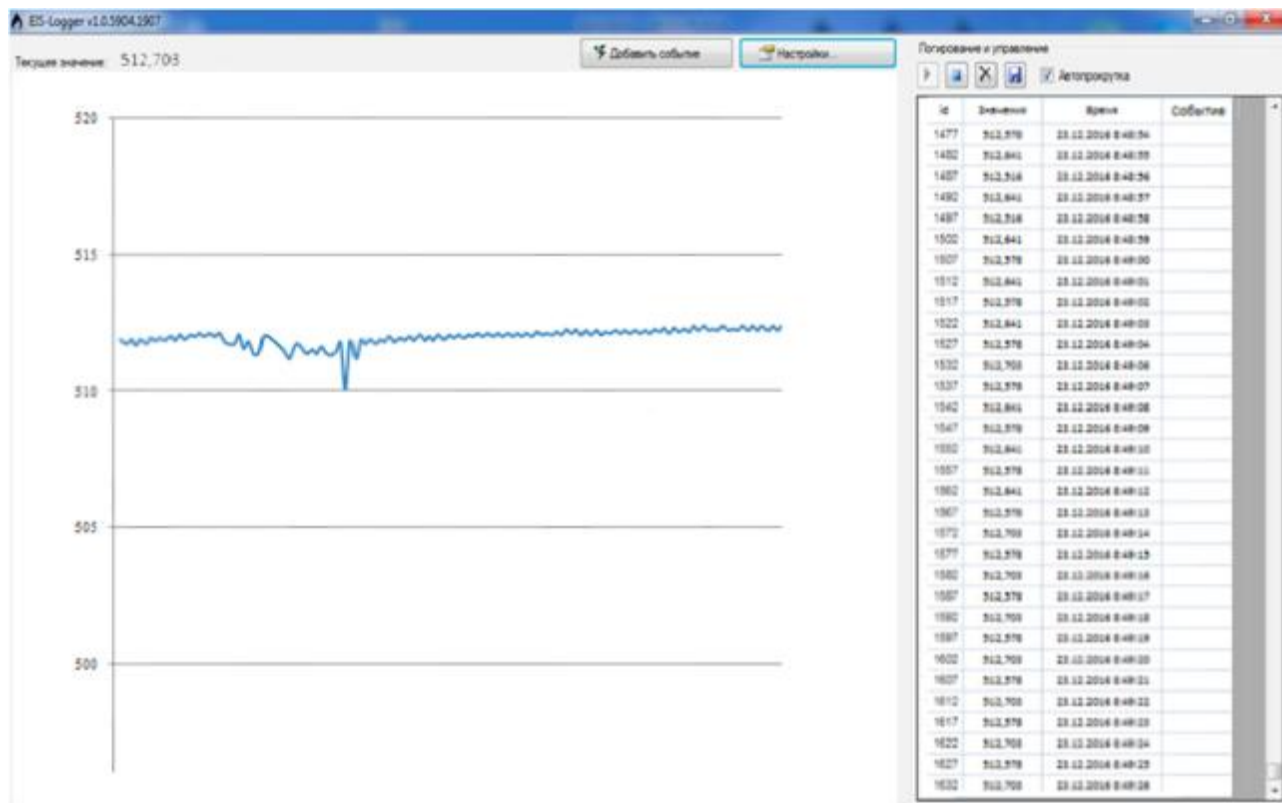


Рисунок 5.3 – ППО для представления данных ОХС сероводорода

ППО ОХС обладает следующими функциональными возможностями:

- прием данных от ОХС через внешний цифровой интерфейс;
- обработка поступающих от ОХС данных;
- построение графиков зависимости выходного сигнала от вычисляемых концентраций газов, времени;
- сохранение измеренных и рассчитанных данных в файл;
- чтение, изменение и запись параметров математического метода вычисления состава газа через внешний цифровой интерфейс.

ППО ОХС выполняет задачи индикации (визуализации в виде графиков и отображения текущих показаний) и записи данных, получаемых от ОХС. Прием данных от ОХС осуществляется через виртуальный последовательный порт в

формате ASCII. Запись в файл организована по таймеру. Таймер срабатывает каждые 5 секунд. Процесс записи реализован отдельным потоком и выполняется асинхронно. Обновление графиков происходит каждый раз после получения и обработки новой строки данных.

5.2 Исследование кратковременной и долговременной стабильностей ОХС сероводорода

Измеряя выходной сигнал в течение 20 минут после включения ячейки, была исследована кратковременная стабильность ОХС. Характерный вид полученной зависимости представлен на рисунке 5.4. В течение 5 минут отмечено увеличение выходного сигнала на 0,08 мВ, что связано с разогревом и изменением параметров поверхности сенсора. В дальнейшем, кривая зависимости выходит на стационарное значение (5111,945 мВ).

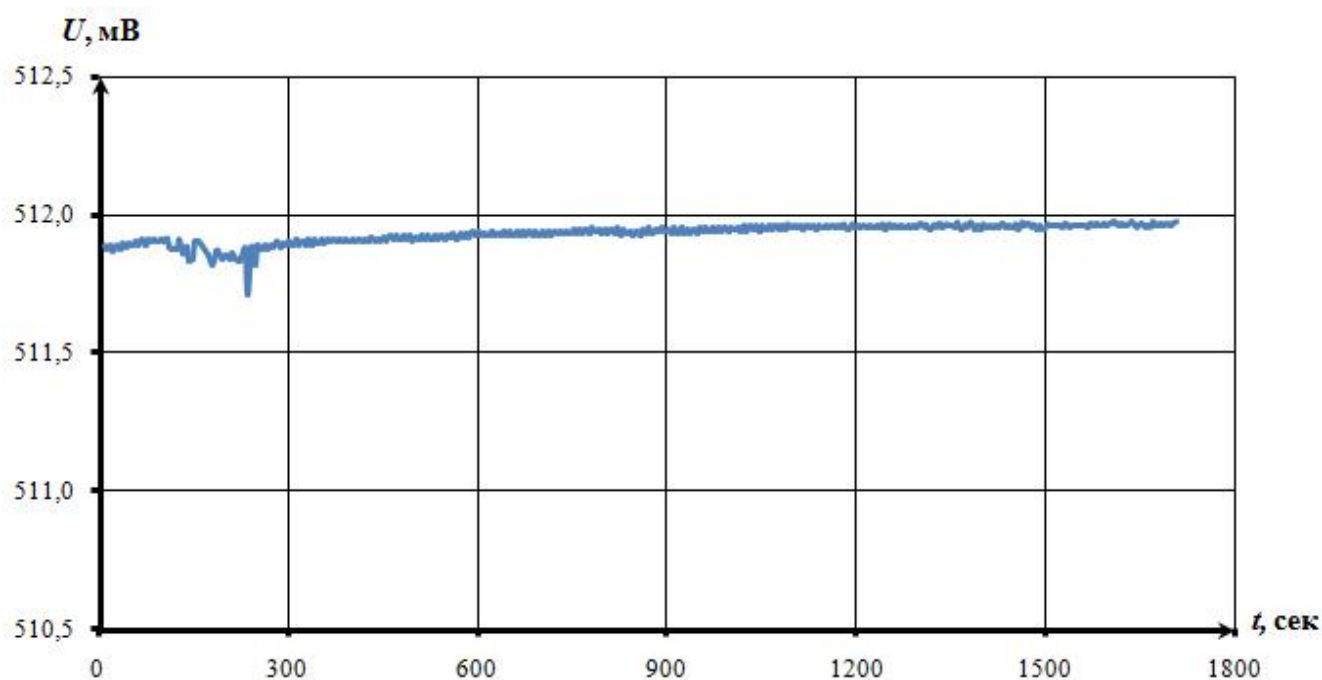
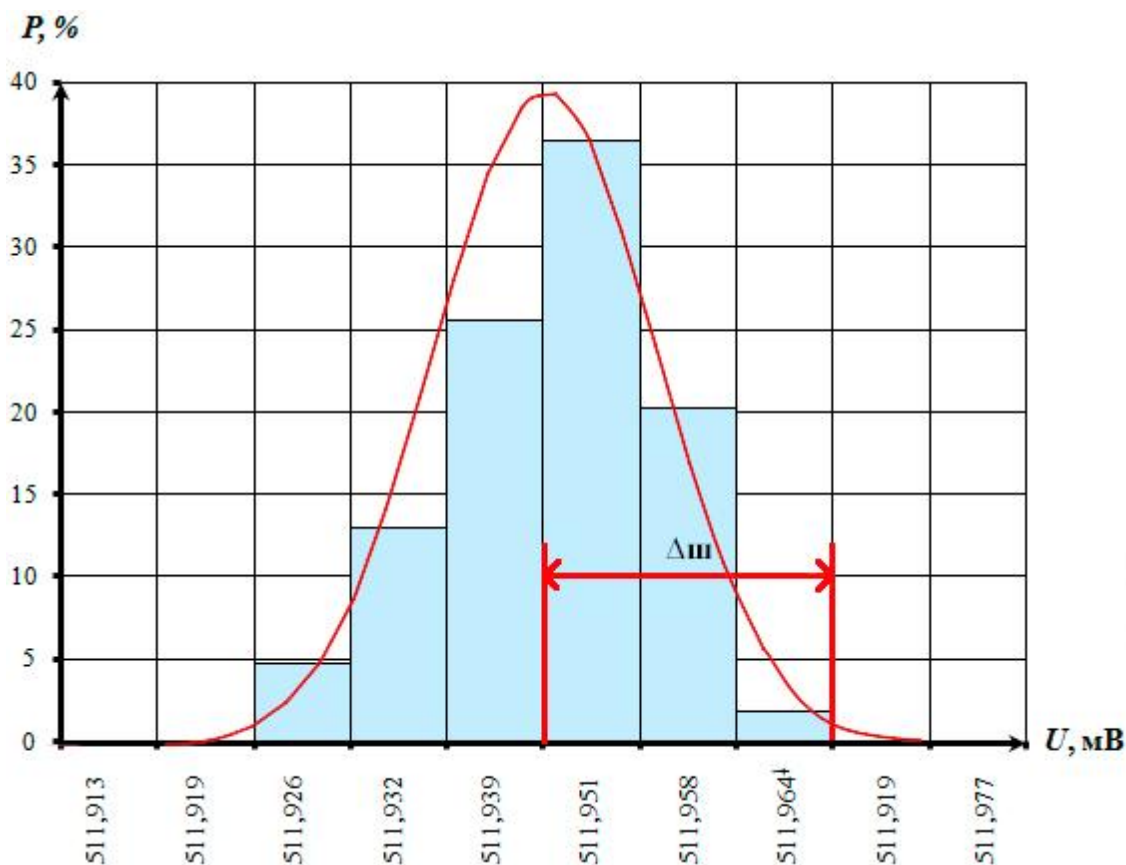


Рисунок 5.4 – Исследование временной стабильности выходного сигнала (кратковременная стабильность)

Произведена оценка закона распределения данных. Гистограмма распределения фонового сигнала представлена на рисунке 5.5. На основе этого определено среднеквадратическое отклонение амплитуды флуктуаций, что позволило определить предел обнаружения.



$\Delta_{ш}$ – амплитуда шумов

Рисунок 5.5 – Гистограмма распределения фонового сигнала

Регенерации начальных параметров сенсора достигали, осуществляя продувку образца чистым воздухом. Для одного и того же образца циклы напусков с последующей продувкой повторяли около 100 раз, что позволило исследовать долговременную стабильность сенсорных характеристик ОХС сероводорода (рисунок 5.6).

Гистограмма распределения возврата к начальному значению сигнала после напуска газа и последующей регенерации представлена на рисунке 5.7. По виду полученной гистограммы можно сделать вывод о том, что распределение сигнала подчиняется нормальному закону, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости испытаний.

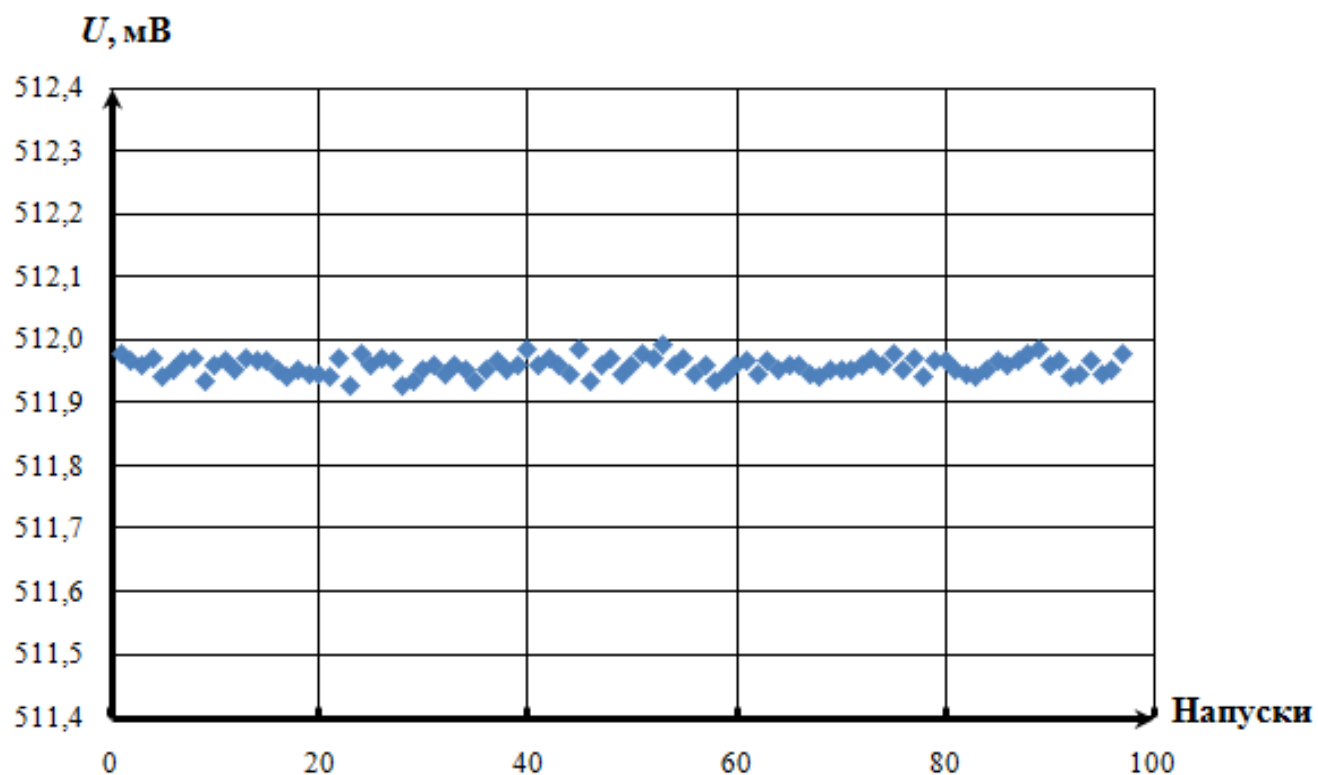


Рисунок 5.6 – Исследование временной стабильности выходного сигнала (долговременная стабильность)

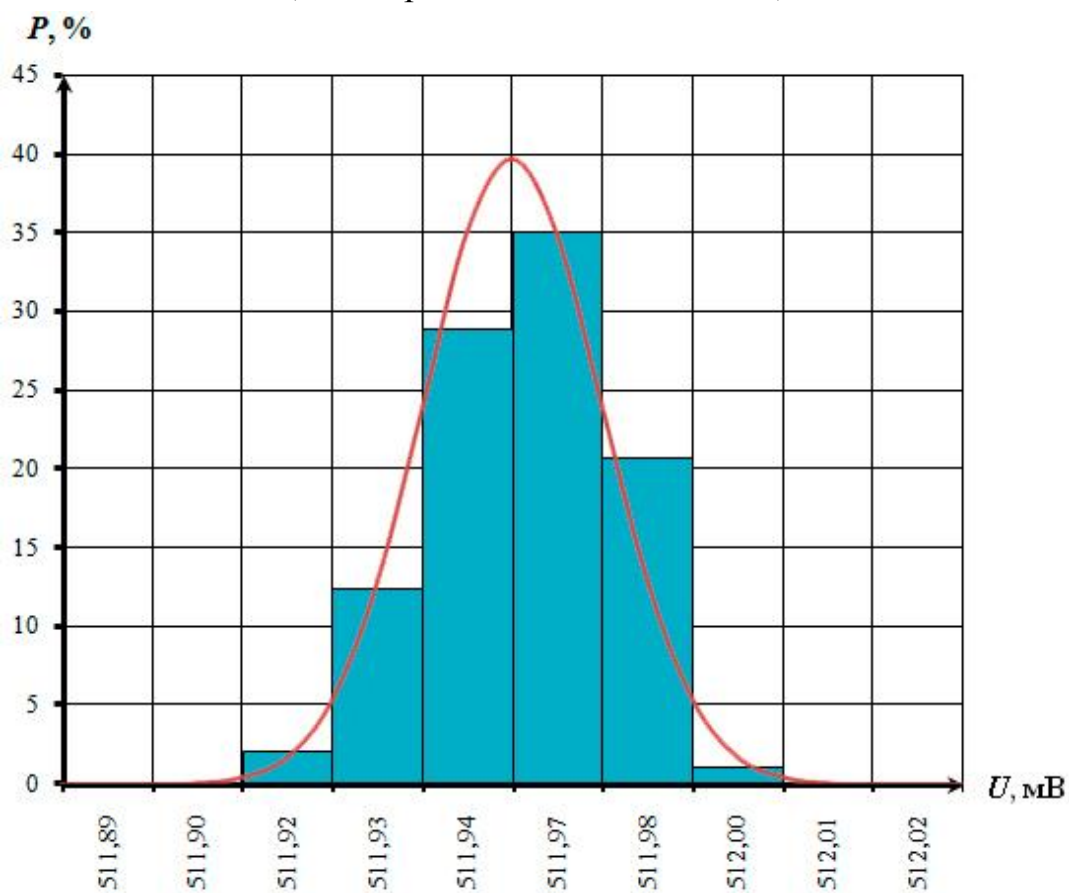


Рисунок 5.7 – Гистограмма распределения возврата к начальному значению сигнала

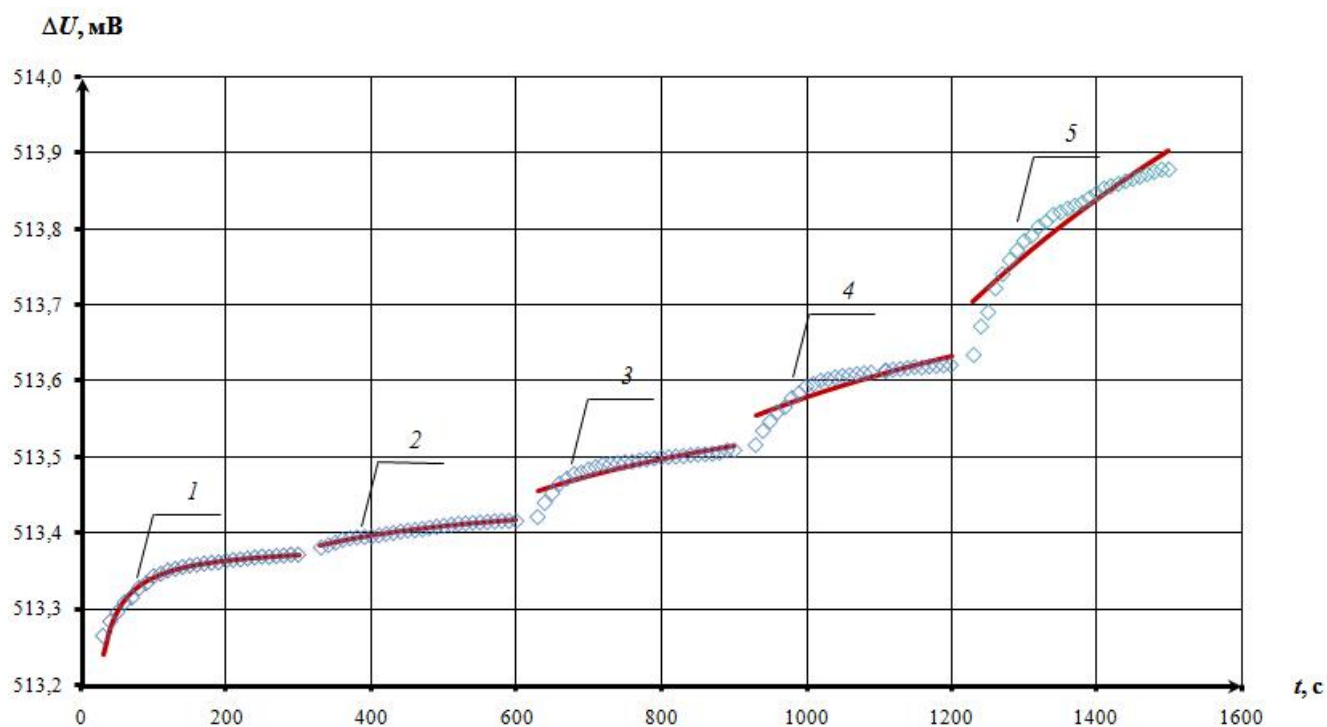
5.3 Исследование чувствительности ОХС сероводорода

Для проведения оценки работы ОХС с чувствительным покрытием, в качестве химического газового сенсора, был выполнен напуск газо-воздушной смеси, содержащей сероводород, в диапазоне концентраций (1,0 – 26,5) мг/м³. После выхода аналитического сигнала на стационарное значение происходит последовательное ступенчатое увеличение концентрации сероводорода в общем потоке газовой смеси.

Каждый участок кинетической кривой (рисунок 5.8) соответствующий определенной концентрации аппроксимировался методом наименьших квадратов при помощи функции

$$U = \frac{t}{At + B}, \quad (5.1)$$

где U – выходной сигнал, мВ; t – время напуска, с; A , B – коэффициенты.



1 – Концентрация 1 мг/м³, 2 – Концентрация 2,25 мг/м³, 3 – Концентрация 6,13 мг/м³,
4 – Концентрация 13,06 мг/м³, 5 – Концентрация 26,50 мг/м³

Рисунок 5.8 – Кинетическая кривая напуска сероводорода

Градуировочный график (ГГ) сенсора получен в динамическом режиме (рисунок 5.9). В качестве величины аналитического сигнала принимается изменение напряжения на выходе фотоприемника при обесцвечивании чувствительного покрытия.

$$\Delta U = U - U_0, \quad (5.2)$$

где U_0 – начальное значение напряжения на выходе фотоприемника, мВ; U – расчетное значение напряжения, взятое для конца каждого интервала, мВ.

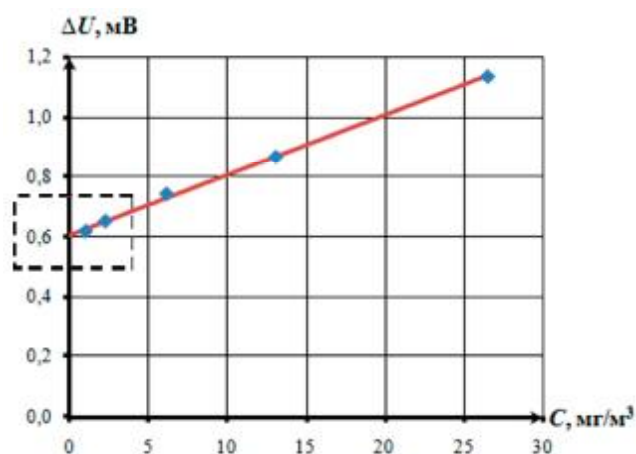
Зависимость аналитического сигнала от концентрации сероводорода аппроксимировалась функцией вида (5.3).

$$\Delta U_a = A \cdot C + B \quad (5.3)$$

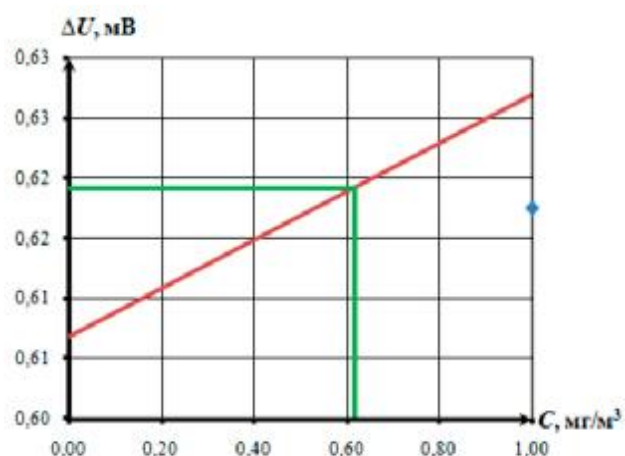
Параметры аппроксимирующей функции представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Параметры аппроксимирующей функции ГГ ОХС

График функции	Коэффициент		Коэффициент корреляции
	A	B	R
$\Delta U_a = A \cdot C + B$	$0,020 \pm 0,001$	$0,607 \pm 0,006$	0,999



а)



б)

а) градуировочный график ОХС; б) фрагмент градуировочного графика для расчета предела обнаружения

Рисунок 17 – Градуировочный график ОХС

Предел обнаружения (C_{\min}) – это наименьшее содержание вещества, которое может быть обнаружено по данной методике с заданной степенью достоверности. Расчет предела обнаружения осуществляется из градуировочного графика зависимости выходного сигнала от концентрации. Предел обнаружения C_{\min} соответствует минимальному аналитическому сигналу y_{\min} , значимо превышающему сигнал фона y_0 . Для оценки значимости различия между сигналами вместо строгого критерия Стьюдента применяют аналогичный ему упрощенный критерий (5.4)

$$\frac{y - y_0}{s_0} < 3, \quad (5.4)$$

где s_0 – стандартное отклонение фонового сигнала (уровень шума).

Таким образом,

$$y_{\min} = y_0 + 3s_0 \quad (5.5)$$

Так как градуировочная функция линейна, то, подставив (5.5) в уравнение градуировочной функции (5.3), получаем выражение для предела обнаружения (5.6)

$$C_{\min} = \frac{3s_0}{S}, \quad (5.6)$$

где S – коэффициент чувствительности, $S = A$ [91].

В соответствии с (5.6) рассчитан предел обнаружения равный $0,62 \text{ мг/м}^3$, значение которого ниже уровня ПДК сероводорода в воздухе рабочей зоны (10 мг/м^3). На основании проведенных исследований был сделан вывод о возможности использования данного сенсора для контроля сероводорода в воздухе рабочей зоны, в том числе и на предприятиях нефтехимической и нефтеперерабатывающей отрасли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Проведен анализ современной промышленно-экономической, научно-технической, нормативной, методической литературы в результате которого отмечена перспективность применения ОХС в качестве химического сенсора сероводорода.

2. По результатам исследований влияния толщины покрытия на чувствительность сенсорных материалов установлено, что при толщине 0,25 мкм достигается наивысшая сенсорная чувствительность. Исследование спектров поглощения для каждого чувствительного покрытия позволило определить оптимальные длины волн, при которых достигается максимум поглощения излучения.

3. По результатам исследований газoadсорбционных и газодиффузионных характеристик процесса сорбции сероводорода пленочными образцами функциональных полимеров, модифицированных катионами органических красителей, выбрано чувствительное покрытие химического сенсора (Д-923-Ст) для мониторинга концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны, обеспечивающего хорошую временную стабильность, чувствительность и обратимость сенсорных характеристик.

4. Разработана конструкция ОХС для контроля концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны. Получена линейная градуировочная зависимость в присутствии сероводорода в диапазоне концентраций (1 – 26,5) мг/м³ с пределом обнаружения 0,62 мг/м³.

5. Результаты работы применены для разработки мобильной мультисенсорной системы мониторинга атмосферного воздуха (его приземного слоя) для качественного и количественного обнаружения газов основных приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха (ОПЗАВ) в рамках выполнения федеральной целе-

вой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы», мероприятие 1.3 Проведение прикладных научных исследований и экспериментальных разработок, направленных на создание продукции и технологий.

6. Разработанная конструкция ОХС с чувствительным покрытием Д-923-Ст используется в учебном процессе при подготовке кадров по направлению 15.03.04 «Автоматизация технологических процессов и производств» в рамках дисциплин «Технологические измерения и приборы», «Технические средства автоматизации» ДПИ НГТУ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Измерение и контроль концентрации сероводорода в воздухе. Газо-анализаторы сероводорода (H₂S). // Сайт АО «ОПТЭК». – 2015: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.optec.ru/statji.html> (дата обращения: 07.03.2015).
2. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов. – М.: Изд-во РУДН, 2004: [Электронный ресурс]. URL: <http://bibliofond.ru/view.aspx?id=117804> (дата обращения: 20.04.2015).
3. ГН 2.2.5.1313-03. Химические факторы производственной среды. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, 2003. – 2003-04-30. – 199 с.
4. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест, 2003. – 2003.05.30. [Электронный ресурс]. URL: http://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/42/42030/ (дата обращения: 20.04.2015).
5. Царапкин, А.В. Химические сенсоры для контроля серосодержащих соединений в атмосферном воздухе и технологических газовых средах / А.В. Царапкин. – Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук. – Нижний Новгород, 2005. – 42 с.
6. Разработка мобильной мультисенсорной системы мониторинга атмосферного воздуха (его приземного слоя) для качественного и количественного обнаружения газов основных приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха (ОПЗАВ): аннотация проекта (ПНИЭР), номер Соглашения о предоставлении субсидии/государственного контракта: 14.577.21.0144 / Масленников А.В. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2016: [Электронный ресурс]. URL: <https://4science.ru/external/>

downloads/conference2015/annotation_14.577.21.0144.pdf (дата обращения: 20.04.2015).

7. Федеральный закон РФ № 219-ФЗ от 21 июля 2014 г. «О внесении изменений в федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации».

8. Перегуд, Е.А. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе / Е.А. Перегуд, М.С. Быховская, Е.В. Гернет. – 2-е изд., доп. и испр. – Москва: Изд-во «Химия», 1970. – 142 с.

9. Перегуд, Е.А. Химический анализ воздуха промышленных предприятий / Е.А. Перегуд, Е.В. Гернет. – 3-е изд., испр. – Л: Изд-во «Химия», 1973. – 440 с.

10. МУК 4.1.1269-03. Измерение массовой концентрации сероводорода флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест. – Введ. 2003-09-01. – Москва: Минздрав России, 2003. – 29 с.

11. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – Взамен Руководства по контролю загрязнения атмосферы, 1979; введ. 1991-07-01. – 695 с.

12. Пунгер, В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебное пособие для химико-технологических специальностей профессиональных центров / В. Пунгер, Л. Григорьева. – Йыхви: INNOVE, 2012. – 192 с.

13. Павленко, В. А. Газоанализаторы / В.А. Павленко. – М.; Л.: Машиностроение, 1965. – 296 с.

14. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: А-Дарзана / Редкол.: И.Л. Кнунянц (гл. ред.) и др. - М.: Сов. энцикл., 1988. – 623 с.

15. Орлов, В.Ю. Экологический мониторинг. Газоанализаторы для контроля загрязнения атмосферного воздуха: метод. указания / В.Ю. Орлов, Н.С. Швыркова; Яросл. гос. ун-т им. П.Д. Демидова. – Ярославль: ЯрГУ, 2009. – 40 с.
16. Многокомпонентный электрохимический газоанализатор Каскад-Н 52.1 // Сайт АО «ОПТЭК». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.optec.ru/produktsiya.html?c_dept_id=0&c_good_id=137 (дата обращения: 04.06.2016).
17. Газовые анализаторы воздуха рабочей зоны МГЛ-19А, МГЛ-20А // Сайт АО «ОПТЭК». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.optec.ru/produktsiya.html?c_dept_id=20&c_good_id=1 (дата обращения: 04.06.2016).
18. Стационарные газоанализаторы воздуха рабочей зоны МГЛ-19М, МГЛ-20М // Сайт АО «ОПТЭК». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.optec.ru/produktsiya.html?c_dept_id=20&c_good_id=21 (дата обращения: 04.06.2016).
19. Датчики газоаналитические Oldham модели OLCT 100 XP // OLDHAM. – 2016: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.oldhamgas.com/ru/gas-detector-transmitter-olct100> (дата обращения: 04.06.2016).
20. КОЛИОН-1В-23 // Сайт ФГУП СПО «Аналитприбор». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gazanalizator.ru/documentaciya/gazoanalizator-kolion-1v> (дата обращения: 04.06.2016).
21. Газоанализатор стационарный двухдетекторный КОЛИОН-1В-03С // Сайт ФГУП СПО «Аналитприбор». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gazanalizator.ru/documentaciya/kolion-1v-03c> (дата обращения: 04.06.2016).

22. Газоанализатор стационарный ЭССА-Н2S // Сайт ФГУП СПО «Аналитприбор». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gazanalizator.ru/gazoanalizatory/essa-h2s-bs> (дата обращения: 04.06.2016).
23. Оптический анализатор Н2S в атмосферном воздухе и технологических газовых смесях (С-105СВ) // Сайт АО «ОПТЭК». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.optec.ru/produktsiya.html?c_dept_id=16&c_good_id=348 (дата обращения: 04.06.2016).
24. Хемилюминесцентный газоанализатор Н2S и SO2 в атмосферном воздухе (СВ-320А-1) // Сайт АО «ОПТЭК». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.optec.ru/produktsiya.html?c_dept_id=16&c_good_id=14 (дата обращения: 04.06.2016).
25. Газоанализатор СФГ-М // Сайт ОАО НПО «Химавтоматика». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.chimavtomatika.ru/n_sfgm.htm (дата обращения: 04.06.2016).
26. СИРЕНА газоанализатор токсичных газов стационарный [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gazoanalizators.ru/SIRENA.html> (дата обращения: 04.06.2016).
27. Портативный газовый хроматограф Agilent 490 Micro GC // Сайт Agilent Technologies [Электронный ресурс]. URL: <http://www.labteh.com/productID5/> (дата обращения: 28.06.2016).
28. Газовый хроматограф BASELINE SERIES 9100 // Сайт ООО «Синтрол» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.sintrol.ru/produkty/ecological-monitoring/atmosfernyj-vozdukh/khromatografy/9100gc> (дата обращения: 28.06.2016).
29. Промышленный газовый хроматограф Maxum Edition II // Siemens AG [Электронный ресурс]. URL: <http://www.kombit.ru/oborudovanie/hromatografy>

/promyshlennyj-gazovyj-hromatograf-maxum-edition-ii/ (дата обращения: 28.06.2016).

30. Портативный газовый хроматограф MARS-400 [Электронный ресурс]. URL: <http://imc-systems.ru/products/Portativnij-gazovij-hromatograf-MARS-400/> (дата обращения: 28.06.2016).

31. Хроматографические методы анализа: методические указания по разделу курса «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / под ред. Е.В. Радион, сост. А.Е. Соколовский, И.А. Коваленко, Г.Н. Супиченко, Е.В. Радион. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2002. – 35 с.

32. Масс-спектрометрия [Электронный ресурс]. URL: <http://mjob.by/articles/phys/MassSpektr.pdf> (дата обращения: 03.07.2016).

33. Ганшин, В.М. От обонятельных моделей к «электронному носу». Новые возможности параллельной аналитики [Электронный ресурс]. URL: http://www.ess.ru/sites/default/files/files/articles/1999/0102/1999_0102_01.pdf (дата обращения: 03.07.2016).

34. Сысоев, В.В. Мультисенсорные системы распознавания газов на основе металло-оксидных тонких пленок и наноструктур / В.В. Сысоев. – Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. докт. тех. наук. – Саратов, 2009. – 35 с.

35. Химические сенсоры // Сайт ЗАО «Экологические сенсоры и системы». – 2017: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.eksis.ru/scientific-activity/works/chemical-sensors.php> (дата обращения: 06.07.2016).

36. Егоров, А.А. Систематика, принципы работы и области применения датчиков / А.А. Егоров // Журнал радиоэлектроники: электронный журнал. – 2009. - № 4 [Электронный ресурс]. URL: <http://jre.cplire.ru/alt/mar09/3/text.html> (дата обращения: 06.07.2016).

37. Alphasense H2SBH // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2SBH.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
38. Alphasense H2SD4 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2SD4.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
39. Alphasense H2SB1 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2SB1.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
40. Alphasense H2SBE // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2SBE.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
41. City Technology h2s3e30 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/h2s3e30.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
42. City Technology 7hhlm // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/7hhlm.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
43. City Technology 4hs+ // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/4hs+.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
44. City Technology 7hlm // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/7hlm.pdf (дата обращения: 06.07.2016).

45. City Technology 3mh // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/3mh.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
46. City Technology t3h // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/t3h.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
47. City Technology ezt3h // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/ezt3h.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
48. DDSscientific GS+4H₂SHO // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/gs_4h2sho_datasheet_.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
49. DDSscientific GS+4DT // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/gs_4dt_datasheet_.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
50. DDSscientific GS+7H₂SHO // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/gs_7h2sho_datasheet_.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
51. DDSscientific GS+7H₂S // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/gs_7h2s_datasheet_.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
52. Hanwei ME4-H₂S // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: [http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/ME4-H₂S.pdf](http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/ME4-H2S.pdf) (дата обращения: 06.07.2016).

53. KWJ RH2S100ppm // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/RH2S100ppm.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
54. KWJ H2S-MNS-1000ppm // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2S-MNS-1000ppm.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
55. Membrapor H2S-S-50 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2S-S-50.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
56. Membrapor H2S-M-100 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2S-M-100.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
57. Membrapor H2S-C-200 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2S-C-200.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
58. Membrapor H2S-M-500 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2S-M-500.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
59. Membrapor H2S-S-1000 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2S-S-1000.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
60. Membrapor H2S-C-2000 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2S-C-2000.pdf (дата обращения: 06.07.2016).

61. Membrapor H2S-C-5000 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2S-C-5000.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
62. Nemoto ds-nth2s6d // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/ds-nth2s6d.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
63. Nemoto ds-n-nt-h2s-1 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/ds-n-nt-h2s-1.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
64. Sixth Sense Surecell-H2S-M // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/Surecell-H2S-M.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
65. Sixth Sense Surecell-H2S-L // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/Surecell-H2S-L.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
66. Sixth Sense Micro-Sensor-H2S // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/Micro-Sensor-H2S.pdf (дата обращения: 06.07.2016).
67. Сенсоры электрохимические // Сайт АО «ОПТЭК». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.optec.ru/sensory-elektroximicheskie.html> (дата обращения: 14.07.2016).
68. Термокаталитические датчики газоанализаторов. Конструкция и принцип работы [Электронный ресурс]. URL: http://gasdetection.ru/publ/tekhnologii/termokataliticheskie_datchiki_gazoanalizatorov_konstrukcija_i_princip_raboty/2-1-0-5 (дата обращения: 14.07.2016).

69. Термокаталитические датчики Dräger [Электронный ресурс]. URL: http://protivogaz.com/pages/termokataliticheskie_datchiki_Drager.html (дата обращения: 14.07.2016).
70. SGX Sensortech VQ101HT // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/VQ101HT.pdf (дата обращения: 14.07.2016).
71. Омми, Ф. Перспективные методы и средства контроля вредных веществ в атмосфере мегаполиса / Ф. Омми, К. Некофар // Вестник Мордовского университета. – 2009. - № 1. – С. 229-235.
72. Николаева, Е. Здесь ток проводят полимеры / Е. Николаева // The Chemical Journal. – 2002. - № 4. – С. 28-31.
73. Amperometric H₂S // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2S-Amperometric.pdf (дата обращения: 14.07.2016).
74. Syncera H₂S PN714 // Сайт «АСТ Компонентс». – 2016: [Электронный ресурс]. URL: http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen_sulfide/H2S-PN714.pdf (дата обращения: 14.07.2016).
75. Winsen H₂S MQ136 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.winsensor.com/products/semiconductor-gas-sensor/mq136.html> (дата обращения: 14.07.2016).
76. Шапошник, А.В. Селективное определение газов полупроводниковыми сенсорами / А.В. Шапошник. – Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. докт. хим. наук. – Воронеж, 200. – 42 с.
77. Guido, Kleefisch Quartz microbalance sensor for the detection of acrylamide / Guido Kleefisch, Christian Kreutz, Joachim Bargon, Gabriele Silva, Christoph A. Schalley // Sensors. – 2004. – № 4. – pp. 136 – 146.

78. Caron, Joshua J. A surface acoustic wave mercury vapor sensor / Joshua J. Caron, Reichl B. Haskell, Derek G. Libby, Carl J. Freeman, John F. Vetelino // 1997 IEEE International frequency control symposium.

79. Liron Zvi The polymer-coated SAW sensor as a gravimetric sensor / Zvi Liron, Na-thali Kanshanski, Gad Frishman, Doron Caplan, Jeremy Greenblatt // Anal. Chem. – 1997. – 69 – P. 2848 – 2854.

80. Егоров, А.А. Химические сенсоры: классификация, принципы работы, области применения / А.А. Егоров, М.А. Егоров, Ю.И. Царева // Физико-химическая кинетика в газовой динамике: электронный журнал. – 2008. – Т 6 [Электронный ресурс]. URL: <http://chemphys.edu.ru/issues/2008-6/articles/273/> (дата обращения: 14.08.2016).

81. Neri, A Low-cost H₂S gas sensor based on plastic optical fiber / A. Neri, M. Parvis, G. Perrone, S. Grassini, E. Angelini, D. Mombello // DGaO Proceedings. – 2009. URL: http://www.dgao-proceedings.de/download/110/110_c7.pdf (дата обращения: 25.07.2016).

82. Tang, D.L. Optical H₂S Gas sensor based on spectrum-absorption / D.L. Tang, Y. Wang, F. Guo, D. Zhao // Chinese Journal of Sensors and Actuators. – 2010. – 23(4). pp. 458-460 URL: https://www.researchgate.net/publication/283749101_Optical_H2_S_Gas_sensor_based_on_spectrum-absorption (дата обращения: 25.07.2016).

83. Применение элементов волоконной оптики в газоанализаторах. Обзорная информация // Сер. Аналитические приборы и приборы для научных исследований. – 1988. – Вып.7. – С.1 – 36.

84. Sarfraz, J. A printed H₂S sensor with electro-optical response / J. Sarfraz, P. Ihalainen, A. Määttä, T. Gulina, J. Koskelab, C.-E. Wilenc, A. Kilpeläb, J. Peltonena // Sensors and actuators B: Chemical. – 2014. – 191. – pp. 821 – 827. URL:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513011970> (дата обращения: 25.07.2016).

85. ПНД Ф 13.1.34-2002. Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика измерений массовых концентраций сероводорода и метилмеркаптана в промышленных выбросах предприятий методом потенциометрического аргентометрического титрования. – Москва, 2002. – 30 с.

86. Разработка мобильной мультисенсорной системы мониторинга атмосферного воздуха (его приземного слоя) для качественного и количественного обнаружения газов – основных приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха (ОПЗАВ): отчет о ПНИЭР (промежуточный, этап 2), номер госрегистрации 115012770281, рег. номер ИКРБС АААА-Б15-21522550003-0 / Сажин С.Г. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2015. – 253 с.

87. Разработка мобильной мультисенсорной системы мониторинга атмосферного воздуха (его приземного слоя) для качественного и количественного обнаружения газов – основных приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха (ОПЗАВ): отчет о ПНИЭР (промежуточный, этап 1), номер госрегистрации 115012770281, рег. номер ИКРБС 215081440002 / Сажин С.Г. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2015. – 187 с.

88. Ковалев, В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике / В.Л. Ковалев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 224 с.

89. Ткачев, А.В. Полиметакрилаты с иммобилизованным красителем. Оптические и сорбционные свойства / А.В. Ткачев, Д.Н. Киселев, В.А. Тверской,

Э.И. Соборовер // Высокомолекулярные соединения. – Серия А – 1994. – том 36, № 8. – С. 1326 – 1330

90. Гармаш, А.В. Метрологические основы аналитической химии / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина. – 3-е изд., перераб. – М: МГУ, 2012. – 47 с.



ООО «МОНИТОРИНГ»
 190013, г.Санкт-Петербург, а/я 113
 e-mail: info@ooo-monitoring.ru
 тел. (812) 323-96-49; факс (812) 327-97-76
 www.ooo-monitoring.ru

3972-1

**ПАСПОРТ № 15293
 НА ПОВЕРОЧНУЮ ГАЗОВУЮ СМЕСЬ**

Баллон № 25516 Вместимость 4 дм³

Компонент	Массовая концентрация компонента		Абсолютная погрешность (±Δ)
	мг/м ³	г/м ³	
сероводород [H ₂ S]	496		25
азот [N ₂]	остальное		

Давление в баллоне 9,6 МПа

Токсичный компонент есть / нет Смесь воспламеняется да / нет
 Дата выпуска 01.07.2016 г. Действительно по 01.07.2017 г.
 Поверочная газовая смесь выпускается по ТУ 2114-014-20810646-2014.
 Разряд: нулевой / первый / второй

Контролер ОТК



Поверочная газовая смесь соответствует утвержденному типу стандартного образца состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-2)

ГСО 10538-2014



СО признан в качестве межгосударственного стандартного образца (МСО) решением МГС от 10.12.2015, протокол № 48-2015, внесен в реестр МСО под № 1990:2015 и допускается к применению без ограничений в Азербайджанской Республике, Республике Армения, Республике Казахстан, Республике Молдова, Республике Узбекистан.

402095