

Абдурахманов Э.¹, Саттарова М.Дж.², Муродова З.Б.³©

¹Д.х.н., профессор кафедры аналитической химии;

²к.х.н., ст. преподаватель кафедры неорганической и органической химии;

³к.х.н., докторант кафедры аналитической химии,

Самаркандский госуниверситет

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ СЕНСОРА АММИАКА $BC-NH_3$

Аннотация

Разработана методика определения микроконцентрации аммиака с улучшенными метрологическими характеристиками и на их основе созданы высокочувствительные сенсоры для мониторинга состава атмосферного воздуха и технологических выхлопов. Созданные сенсоры позволяют селективно контролировать микроконцентрации аммиака в присутствии оксида углерода, водорода и углеводородов в широком интервале их концентраций.

Ключевые слова: аммиак, сенсор, мониторинг, воздух, анализатор.

Аммиак является токсичным и взрывоопасным компонентом атмосферного воздуха [1]. В работах [2-4] нами разработан анализатор аммиака МАГ- NH_3 для контроля содержания аммиака в интервале его концентрации 0-4,0 % об. Данная работа является продолжением этих исследований и посвящено разработке высокочувствительного сенсора для мониторинга микроконцентрации аммиака атмосферном воздухе. На основании активных катализаторов, способов их изготовления и конструктивных особенностей были разработаны образцы высокочувствительных сенсоров аммиака ($BC-NH_3$), включающих в себя два чувствительных элемента (измерительный и компенсационный) и два резистора, подключенных в мостовую схему. Принцип работе сенсора основан на каталитическом окисление аммиака на поверхности чувствительного элемента.

Измерительный чувствительный элемент сенсора содержит каталитическое покрытие, состоящее из $MnO-MoO_3$ (80-20 % масс.) и обеспечивающее полное окисление смеси аммиака, водорода и оксида углерода, а компенсационный чувствительный элемент изготовлен с помощью катализатора, состоящего из оксида кадмия, висмута и циркония $CdO-Bi_2O_3-ZrO_2$ (50-30-20 % масс), обеспечивающего полного окисление оксида углерода и водорода. В присутствие этого катализатора при температуре 300⁰С окисление аммиака составляет 1,8%. На катализаторах измерительного и компенсационного элементов при такой же температуре метан, сероводород и природный газ практически не окисляется. Выходной сигнал измерительного элемента $BC-NH_3$ пропорционален суммарной концентрации: CO , H_2 и NH_3 , выходной сигнал компенсационного элемента пропорционален концентрации смеси газов без определяемого компонента.

Испытаниям подвергалась партия (5 шт) селективных $BC-NH_3$, работающих в составе высокочувствительного автоматического анализатора аммиака. Разработанные сенсоры исследовали с целью определения их метрологических характеристик и сравнения полученных результатов с известными отечественными и зарубежными образцами.

Методика испытаний $BC-NH_3$ включает в себя полный объем контрольных и специальных испытаний, связанных с подбором оптимального питания сенсора, изучением динамических, градуировочных и др. характеристик, а также селективности и стабильности работы сенсора.

Испытания $BC-NH_3$ проводили в нормальных, предельно допустимых и эксплуатационных условиях. Нормальные условия: температура окружающей среды 20 ± 5^0C ;

Температура анализируемой газовой смеси $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$; Давление смеси 760 мм рт. ст; Расход смеси, пропускаемой через BC-NH_3 не менее 20 ± 2 л/час. Предельно допустимые и эксплуатационные условия: Температура окружающей среды и анализируемой газовой смеси, $-10 - +60^{\circ}\text{C}$ Давление газовой смеси 600 - 800 мм рт. ст; Расход газовой смеси в данных случаях не регламентируется.

Все эксперименты проводились на метрологической аттестованных установках. Зависимость величины сигнала от напряжения питания изучали в диапазоне 1,0 – 5,0 В. Опыты проводились при нормальных условиях на примере газовой смеси с концентрацией аммиака 100 мг/м^3 . Полученные результаты по подбору оптимального напряжения питания (рисунка 1) показывают, что оптимальным для термокаталитического сенсора аммиака является напряжение питания 3,2 В.

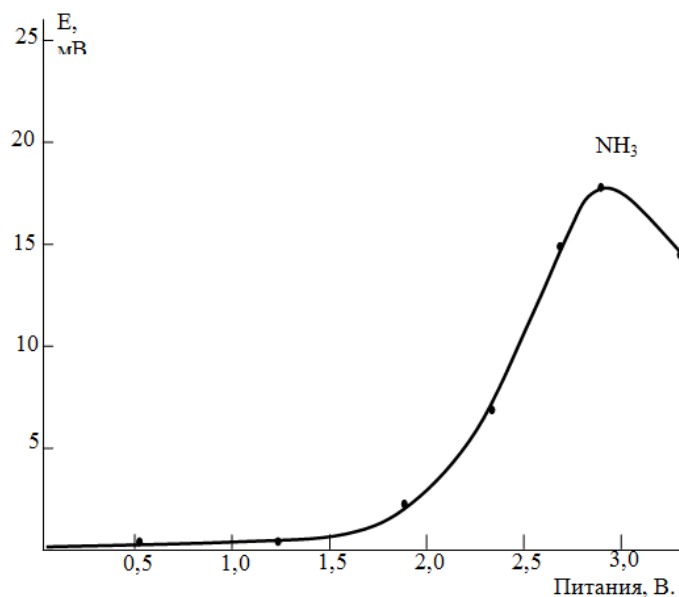


Рис.1. Зависимость аналитического сигнала ($E, \text{мВ}$) BC-NH_3 от напряжения питания (В)

Увеличение или уменьшение значения питания от оптимального, как правило, сопровождается уменьшением величины полезного аналитического сигнала сенсора. По-видимому, ниже 3,2 В, происходит частичное (не полное) окисление аммиака на измерительном чувствительном элементе, а выше 3,2 В. имеет место окисление аммиака на компенсационном элементе, что в конечном счете приводит к уменьшению разности сигналов измерительного и компенсационного элементов и соответственно полезного сигнала сенсора по аммиаку.

Учитывая выявленные области применения BC-NH_3 , основным и главенствующим условием должно быть установление точного времени реагирования, то есть, сенсор должен иметь также и хорошие динамические характеристики. Проверку динамических характеристик сенсоров аммиака проводили согласно требованиям ГОСТа 20220-74 (приборы газоаналитические промышленные непрерывного действия, методы испытания) и ГОСТ 13320-81 (приборы газоаналитические и промышленные автоматические непрерывного действия. Типы и основные параметры, технические требования). Опыты проводили трехкратно при нормальных условиях, изменяя концентрацию аммиака как в сторону увеличения, так и уменьшения. В опытах использовали газовую смесь с концентрацией аммиака 50 и 100 мг/м^3 , скорость подачи которой поддерживали постоянной 20 ± 2 л/ч. Работа сопровождалась непрерывной записью переходного процесса на диаграммной ленте самопишущего прибора, скорость движения которой была выбрана таким, образом, чтобы график переходного процесса укладывался на отрезке диаграммной ленты длиной 15

см. Момент изменения концентрации на входе сенсора отмечался на диаграмной ленте и был взят как начало отсчета времени.

Из полученных динамических характеристик определяли время начала реагирования ($t_{0,1}$), постоянную времени ($t_{0,63}$) и полное время установления показаний (t_n). Кроме этого согласно требованиям ГОСТ 13320-82 определяли также и $t_{0,9}$ - время достижения 90% значения стационарного выходного сигнала при изменении концентрации анализируемого газа. Результаты определения значения динамических параметров (для 20 °С и барометрического давления 730±30 мм рт.ст.) представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты определения динамических параметров ВС- NH₃

$t_{0,1}$ -время начала реагирования,с		$t_{0,63}$ - постоянное время,с		$t_{0,9}$ - время установления показаний,с		t_n -полное время измерения,с	
воздух-- NH ₃	NH ₃ -воздух	воздух-- NH ₃	NH ₃ -воздух	воздух-- NH ₃	NH ₃ -воздух	воздух- NH ₃	NH ₃ -воздух
$C_{NH_3} = 50 \text{ мг/м}^3$							
1	2	3	3	5	6	9	12
1	2	2	3	5	7	10	12
1	1	3	3	5	6	10	13
$C_{NH_3} = 100 \text{ мг/м}^3$							
1	2	3	4	5	7	10	13
1	2	3	4	5	7	10	12
1	2	4	3	5	6	11	13

При переходе к другим температурным режимам наблюдается изменение динамических параметров ВС- NH₃. Например, уменьшение t_n до 11 с наблюдается при температуре 50 °С, а увеличение t_n до 22с отмечено при температуре -10 °С. Изменение расхода газовой смеси в исследуемом интервале (2-40 л/ч) не оказывает существенного влияния на значение выходного сигнала сенсора аммиака. Выходной сигнал сенсоров также не зависит от расположения их в пространстве и наклонов, что позволяет отнести разработанные сенсоры (согласно ГОСТу-13320-82) к типу независимых.

Градуировочная характеристика сенсора определялась на поверочных стандартных газовых смесях аммиака с воздухом. Опыты производились при нормальных условиях подачи на вход сенсора поверочных газовых смесей, в которых концентрация аммиака варьировалась 15 – 100 мг/м³. Каждая точка по диапазону измерения характеризовалась шестью значениями: три при прямом и три при обратном циклах изменения концентрации. Результаты определения градуировочной характеристики сенсора аммиака представлены в таблице 2. Как следует из приведенных данных, в изученном интервале зависимость сигнала ВС-NH₃ от концентрации аммиака в газовой смеси имеет прямолинейный характер.

Таблица 2

Результаты определения градуировочной характеристики ВС- NH₃ (n=5; P=0,95)

Концентрация оксида углерода в смеси, мг/м ³	Сигнал сенсора, мВ		
	$x \pm \Delta x$	S	$Sr * 10^2$
15	2,85±0,06	0,05	1,6
30	5,80±0,08	0,06	1,1
44	8,25±0,15	0,12	1,4
82	15,60±0,18	0,14	0,9
100	22,95±0,30	0,24	1,0

Важнейшей характеристикой газоаналитических приборов является селективность определения анализируемого компонента газовой смеси.

С помощью разработанных нами термokatалитических сенсоров селективность определения обеспечивается подбором соответствующих избирательных катализаторов. Изучение селективности определения аммиака разработанными сенсорами проводили с использованием аттестованных составов газовых смесей в соответствии требованиям технического задания, предъявляемого к газоаналитическим приборам для замкнутых экологических систем, а также объектов химической промышленности. Селективность работы термokatалитического сенсора аммиака определяли в присутствии оксида углерода, метана и водорода.

Эксперименты проводили при температуре $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ и давлении 730 ± 10 мм рт. ст. Результаты, полученные при испытании селективности ВС- NH_3 , представлены в таблице 3. Как следует из экспериментальных данных, наличие в анализируемой смеси оксида углерода (до 250 мг/м^3), водорода (до 300 мг/м^3) и метана (до 300 мг/м^3) не влияет на значение выходного сигнала сенсора аммиака.

Таблица 3

Результаты проверки селективности ВС- NH_3 (n = 5, P= 0,95)

Состав газовой смеси, мг/м^3	Найдено аммиака, % об.					
	BC- NH_3 -01		BC- NH_3 -2		BC- NH_3 -3	
	$x \pm \Delta x$	$Sr^* 10^2$	$x \pm \Delta x$	$Sr^* 10^2$	$x \pm \Delta x$	$Sr 10^2$
NH_3 -200+возд. (ост.)	$196 \pm 0,02$	1,7	$193 \pm 0,03$	2,4	$197 \pm 0,03$	2,5
NH_3 -200+ H_2 -300+возд.(ост.)	$198 \pm 0,02$	1,5	$203 \pm 0,03$	2,2	$198 \pm 0,03$	2,4
NH_3 -200+CO 250+возд.(ост)	$197 \pm 0,02$	1,8	$198 \pm 0,02$	1,8	$198 \pm 0,02$	1,9
NH_3 -200+ CH_4 -300+возд.(ост)	$198 \pm 0,03$	2,0	$198 \pm 0,02$	1,4	$198 \pm 0,03$	2,0

Из вышеприведенных данных (таблица 3) также следует, что разработанный сенсор в изученном интервале концентраций позволяет осуществлять селективное определение аммиака в присутствии водорода, оксида углерода и метана. Погрешность ВС- NH_3 за счет не измеряемых компонентов не превышает 1,4 %.

Испытания стабильности работы сенсора проводились в нормальных условиях. В экспериментах использовали стандартную смесь с содержанием аммиака 100 мг/м^3 . Проверка значений выходных сигналов во времени контролировалась при непрерывной работе ВС в течение 1000 час.

Изменение выходного сигнала в течение регламентированного интервала времени фиксировали на диаграммной ленте самопишущего прибора при одновременной записи температуры и давления окружающей среды. При обработке результатов испытаний не учитывались случайные единичные выбросы значения выходного сигнала при длительности каждого выброса, не превышающей 10 с, и количества выбросов не более трех, в течение каждых суток работы термokatалитического сенсора. Результаты 1000-часового опыта представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты установления стабильности выходного сигнала ВС- NH_3 (n=5, P=0,95, $C_{\text{NH}_3} = 100 \text{ мг/м}^3$).

Время, час	Значения параметров окружающей среды		Найдено аммиак ($x \pm \Delta x$), мг/м^3		
	Т-ра, $^{\circ}\text{C}$	Рмм рт. ст	BC-1	BC-2	BC-3

1	20,5	745	98,5 ±0,9	96,4 ±1,2	98,8 ±0,9
24	20,5	738	97,6 ±1,1	96,0 ±1,0	98,1 ±0,8
120	20,6	737	98,8 ±1,3	97,0 ±0,7	97,3 ±0,7
240	20,9	734	97,4 ±0,8	97,4 ±0,9	98,4 ±1,1
360	20,5	735	96,1 ±0,8	97,0 ±0,9	98,9 ±1,0
480	20,0	739	98,9 ±0,7	98,0 ±0,8	97,8 ±0,9
600	20,5	746	98,2 ±1,1	98,5 ±0,9	97,3 ±0,9
720	20,4	735	97,3 ±1,0	96,4 ±1,1	98,3 ±1,0
840	20,6	740	98,6 ±0,9	98,0 ±1,3	98,0 ±0,8
960	20,5	732	98,9 ±0,9	96,5 ±0,8	99,1 ±0,9
1000	20,6	742	98,0 ± 0,8	98,5 ±0,7	98,5 ±1,3

Как следует из представленных данных, выходной сигнал BC-NH₃ в течение регламентированного интервала времени сохраняется стабильно. Изменение значения выходного сигнала за регламентированный интервал времени (Δt_g) оценивалось максимальным расхождением сигнала сенсора (таблица 5).

Таблица 5

Результаты, полученные при установлении максимального расхождения ТКС-СО

Сенсор	$U_{max,}$ мВ	$U_{min,}$ мВ	Δt_g	Допуск по ГОСТу
BC-1	98,9	97,3	1,6	10
BC-2	98,5	96,0	2,5	10
BC-3	99,1	97,3	1,8	10

Результаты расчета показывают, что значение Δt_g за регламентированный интервал времени равно 2,5%.

Выводы

1. Установлены закономерности окисления горючих веществ в присутствии различных каталитических систем и на их основе подобраны катализаторы для чувствительных элементов высокочувствительного сенсора мониторинга аммиака. Применение созданных сенсоров значительно уменьшает погрешность анализа, увеличивает ресурс работы и стабильность прибора, одновременно улучшает воспроизводимость и селективность определения микроконцентрации аммиака.

2. Разработаны методики определения микроконцентрации аммиака с улучшенными метрологическими характеристиками и на их основе созданы высокочувствительные сенсоры для мониторинга состава атмосферного воздуха и технологических выхлопов. Созданные сенсоры позволяют селективно контролировать микро концентрации аммиака в присутствии оксида углерода, водорода и углеводорода в широком интервале их концентраций.

Литература

1. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т.3 Под. Редакцией Н.В.Лазарева. «Химия» Л. отд. -1976. 608 с.
2. Абдурахманов Э., Саттарова М.Дж. Термокаталитический сенсор для селективного определения аммиака//Узб. химический журнал. - 1999. - № 5.- С. 20
3. Абдурахманов Э., Саттарова М. Дж., Насимов А.М., Салехджанва Р.М. Анализатор для селективного контроля аммиака в промышленных выбросах в атмосферу //Заводская лаборатория.- 2000. -Т.66.- № 5.- С.21
4. Абдурахманов Э., Химический сенсор для селективного экоаналитического мониторинга аммиака в технологических газах и промышленных выбросах.//Химическая промышленность. - 2004. -Т.81.- № 2.-С.32-36