

Ю. В. Бобков¹, к.т.н., доцент

МАЛОГАБАРИТНИЙ ПЕРЕНОСНИЙ ІНДИКАТОР-ВИМІРЮВАЧ КОНЦЕНТРАЦІЇ ОЗОНУ

En

Compact portable indicator-meter of ozone concentration is the most suitable device to measure the ozone concentration in the work zone and control its maximum allowable concentration. The analysis of existing ozone measurement methods showed that the amperometric method is the most suitable for designing such indicators-meters. Accordingly, two-electrode electrochemical ozone sensors of the amperometric type based on solid and liquid electrolyte are selected as the primary measuring detectors.

Studies of possible schemes for constructing input circuits of the indicator-meter showed that it is advisable to connect an ozone sensor with a solid electrolyte directly to the input of an operational amplifier functioning in a current-voltage converter mode without a load resistor. The ozone sensor with a liquid electrolyte is better to connect to a load resistor of 100 Ohms, the signal from which is fed further to the input of an operational amplifier functioning in a voltage converter mode.

The structural and schematic diagrams of the ozone concentration indicator are developed and an experimental sample is made. It is calibrated at 4 mg/m³ point using an electrochemical ozone generator. The ozone concentration produced by an electrochemical generator is tested using the iodometric method and the error does not exceed 5 %.

The experimental study of the errors of the indicator-meter of ozone concentration with a sensor based on solid electrolyte was conducted in the main measurement range, taking into account its higher sensitivity and lower error of nonlinearity, compared with the sensor based on liquid electrolyte.

The experimental study of the errors of the ozone concentration indicator-meter with a sensor based on a liquid electrolyte is conducted in an extended measurement range. For the tests, two series of studies are conducted with an interval of 1,5 months, which made it possible to establish changes in the sensor characteristics.

The study results of two variants of an experimental sample of the ozone concentration indicator-meter with solid and liquid electrolyte sensors showed that the relative measurement error does not exceed 25 % in the ozone concentration range of 0,1-10 mg/m³. And in the range of 0,05-0,5 mg/m³ the error value from full scale does not exceed 22 %. These values correspond to the existing standards.

Ru

В работе приведены результаты разработки и исследования малогабаритного переносного индикатора-измерителя концентрации озона для контроля предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны. В качестве первичных измерительных преобразователей были выбраны двухэлектродные электрохимические сенсоры озона амперометрического типа на основе твер-

¹ НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», кафедра систем керування літальних апаратів

дого и жидкого электролита.

Соответственно были разработаны, изготовлены и исследованы два варианта экспериментального образца индикатора-измерителя концентрации озона с сенсорами с твердым и жидким электролитом. По результатам проведенных исследований было установлено, что относительная погрешность измерения не превышает 25 % в диапазоне концентраций озона 0,1-10 мг/м³, а в диапазоне 0,05-0,5 мг/м³ значение приведенной погрешности не превышает 22 %, что соответствует существующим нормативам.

Вступ

Озон O₃ є алотропною модифікацією кисню, що має високу окислюючу здатність. Саме це, а також утворення у багатьох реакціях за його участю вільних радикалів кисню, визначають його дуже високу токсичність. Вплив озону на організм є загально токсичним, дратівливим, канцерогенним і мутагенним, а у значних дозах може призводити до летального результату.

У зв'язку із цим надзвичайно важливу роль має вимірювання концентрації озону, що знайшло відображення у включенні його в список компонентів, що належать визначенню у системі глобального моніторингу атмосфери, принципи якого прийняті на Стокгольмській конференції ООН по оточуючому середовищу у 1972 р. [1]

Для вимірювання концентрації озону можуть застосовуватись різноманітні методи. Класифікація методів вимірювання концентрації озону по використуваних хімічних та фізичних ефектах представлена на рис. 1.

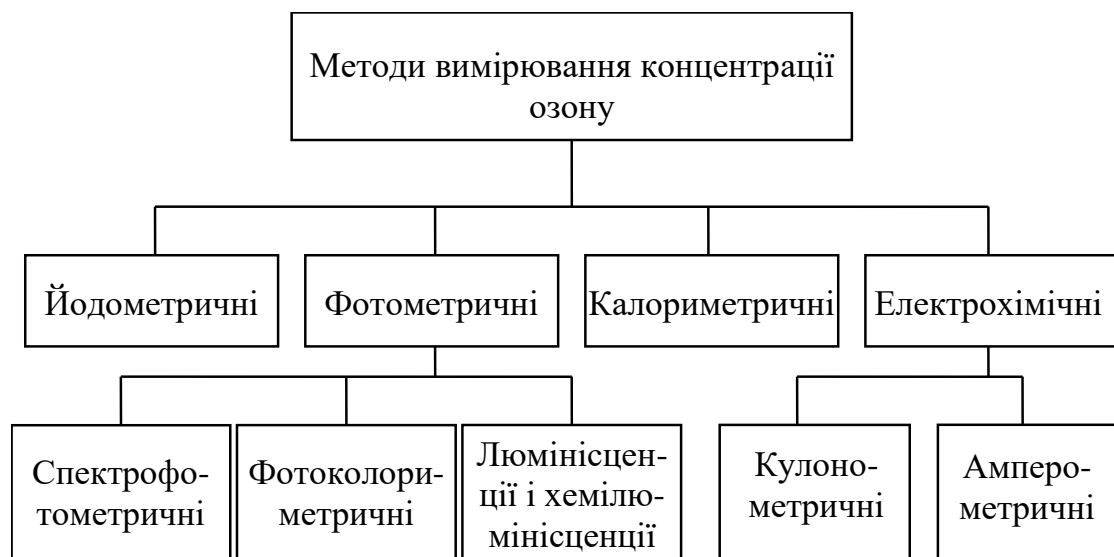


Рис. 1. Класифікація методів вимірювання концентрації озону

Найбільше поширення для побудови автоматичних вимірювачів концентрації озону набули фотометричні, зокрема спектрофотометричні, та електрохімічні методи.

Спектрофотометричний метод вимірювання концентрації озону (спектроабсорбційний, спектрографічний) базується на наявності виділеної смуги поглинання озоном в області ультрафіолетового (УФ) випромінювання. Оптимальна довжина хвилі для визначення концентрації озону дорівнює 253,7 нм. Тому досліджувана проба повітря поступає у кювету, через яку проходить потік УФ-випромінювання. Внаслідок поглинання молекулами озону відбувається зміна інтенсивності УФ-випромінювання, пропорційнальна вмісту озону у пробі, яке реєструється фотометром. Безумовною перевагою цього методу є його висока вибірність, оскільки поглинання домішок звичайно присутніх в повітрі (наприклад: H_2O , O_2 , SO_2 , H_2S , NO_2 тощо), на вказаній довжині хвилі у 100 разів менше [1].

Спектрофотометричні прилади, охоплюючи значний вимірювальний діапазон і маючи непогані метрологічні характеристики, дозволяють проводити експрес- і неперервний аналіз вмісту озону в оточуючому повітрі. Однак, вони мають достатньо значні габарити та вагу, що затрудняє їх використання у ролі переносних вимірювачів концентрації озону.

Останнім часом досить швидко розвиваються електрохімічні методи вимірювання концентрації озону, а саме: кулонометричні і амперометричні.

Кулонометричний метод базується на вимірюванні струмів електродної реакції, в яку вступає визначувана речовина, що є деполаризатором [2]. Тому струм визначається лише кількістю електрохімічно активної речовини, що подається в електролітичну комірку, і мало залежить від температури, стану поверхні електродів, інтенсивності перемішування та інших факторів. Кулонометричні газоаналізатори дозволяють мати декілька діапазонів вимірювання, як на рівні ГДК у атмосферному повітрі, так і за значних перевищень ГДК.

Амперометричний метод вимірювання базується на дифузії досліджуваного газу в електрохімічній комірці, що працює у режимі гальванічного елемента. У разі підключення до амперометричного сенсора опору навантаження, по останньому протікає електричний струм, пропорційний концентрації досліджуваного газу – озону.

Амперометричним газоаналізаторам властиві достатньо висока чутливість, хороші масо-габаритні показники, простота в експлуатації. Серед недоліків необхідно відмітити значну чутливість до інших окислювачів (крім озону), залежність показань від вологості, обмежений строк використання сенсора.

Постановка задачі

Проведений аналіз існуючих методів вимірювання концентрації озону і існуючих газоаналізаторів дозволяють визначити шляхи побудови індикатора-вимірювача концентрації озону для поставленої задачі, а саме,

вимірювання концентрації озону на рівні гранично-допустимої концентрації (ГДК). Оскільки контроль ГДК повинен відбуватися у робочих умовах і на робочих місцях, то прилад повинен мати високу швидкодію, малі габарити і вагу, а також автономне живлення.

По існуючих вимогах контролю ГДК згубних речовин у повітрі робочої зони необхідно забезпечити такі технічні вимоги: нижня межа вимірів не повинна бути вищою 0,5 ГДК, а верхня – не нижче 5 ГДК; межа сумарної похибки вимірювань не повинна перевищувати 25 % [2]. Виходячи із цих вимог індикатор/вимірювач концентрації озону повинен мати межі вимірювання від 0,05 до 0,5 мг/м³ (ГДК озону – 0,1 мг/м³) і похибку не більш 25 %.

Вказаним вимогам по діапазону, точності і конструктивному виконанню найбільш повно задовольняє амперометричний метод вимірювання. При подальших розробках доцільно використати цей метод і позитивні результати дослідження амперометричних сенсорів концентрації озону на основі твердого та рідкого електроліту. [3]

Основна частина

Розробка та дослідження схем включення сенсора озону

Під час розробки структури індикатора-вимірювача концентрації озону суттєве значення має побудова вхідних каскадів.

Сенсор являє собою хімічне джерело струму, інформативним параметром якого є значення цього струму, пропорціональне концентрації озону. Вихідний опір сенсора не перевищує 47 Ом. Як правило, на виході сенсора озону включається резистор навантаження опором 100-200 Ом, падіння напруги на якому пропорціональне концентрації озону і використовується для вимірювання і подальшої обробки.

З метою максимального використання можливостей сенсора озону були досліджені різноманітні схеми включення сенсора озону на основі твердого електроліту і попереднього підсилювача.

У першому варіанті на виході сенсора включався резистор навантаження опором 100 Ом, з якого сигнал подавався на вхід попереднього підсилювача, побудованого на базі операційного підсилювача. Тому операційний підсилювач використовувався у режимі перетворювача напруги.

У другому варіанті операційний підсилювач використовувався як перетворювач струм-напруга. Сенсор озону тому вмикався на його вхід або безпосередньо, або послідовно із низькоомним резистором.

Порівняння результатів досліджень двох варіантів показало, що у 1-му випадку для отримання сигналу достатнього рівня у колі зворотного зв'язку необхідно використовувати досить високоомні резистори (біля 0,5 МОм), що знижує завадостійкість вхідного каскаду. Побудова вхідного каскаду по схемі підсилювача струму (2-й варіант, без резистора наванта-

ження для сенсора) дозволяє отримати ті самі значення вихідного сигналу за номіналу резистора у колі зворотного зв'язку 10 кОм.

Таким чином, із точки зору к.к.д. використання сенсора, завадостійкості і апаратурної мінімізації має переваги 2-й варіант – включення сенсора озону із твердим електролітом без резистора навантаження безпосередньо на вхід операційного підсилювача, працюючого у режимі перетворювача струм-напруга.

Наявність значного фоновому струму сенсора озону з рідким електролітом (РЕ), що залежить від температури, вологості і впливу попередньої концентрації озону [3], доводило до виходу за межі регулювання зміщення нуля попереднього підсилювача. У зв'язку із цим на виході сенсора озону із РЕ був включений резистор навантаження, падіння напруги з якого подавалось на нормуючий підсилювач на основі операційного підсилювача, тобто використовувався 1-й варіант включення сенсора.

Розробка структурної схеми індикатора-вимірювача концентрації озону

Індикатор-вимірювач концентрації озону призначений для контролю вмісту озону в повітрі робочої зони і не перевищення ГДК.

У відповідності зі своїм функціональним призначенням це повинен бути переносний малогабаритний прилад із автономним живленням. Бажаною є наявність додаткової сигналізації перевищення ГДК озону. Враховуючи вказані вимоги, а також дослідження схем включення сенсора озону (див. вище), можна запропонувати наступну узагальнену структурну схему індикатора-вимірювача концентрації озону (рис. 2).

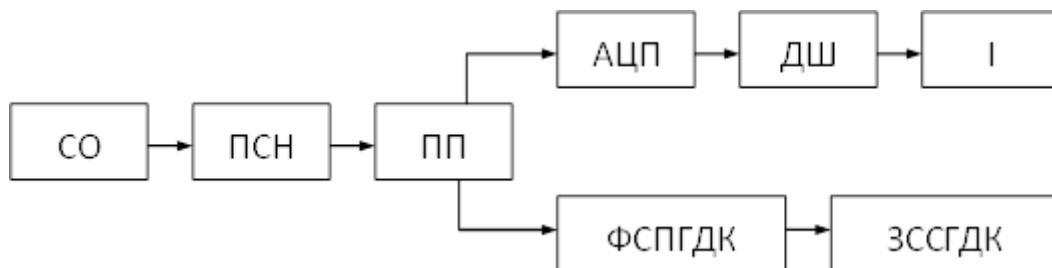


Рис. 2. Структурна схема індикатора-вимірювача концентрації озону

Вихідний сигнал сенсора озону СО поступає на перетворювач струму в напругу ПСН і далі на попередній підсилювач ПП. Для сенсора озону із твердим електролітом блоки ПСН і ПП реалізовані на одному операційному підсилювачі (2-й варіант – включення сенсора озону). Із ПП напруга корисного сигналу поступає на аналого-цифровий перетворювач АЦП і на формувач сигналу перевищення ГДК озону ФСПГДК. Вихідний код АЦП, пропорційний концентрації озону, через дешифратор ДШ коду посту-

пає на індикатор І для відображення числового значення концентрації озону. Із виходу ФСПГДК сигнал поступає на звуковий і світловий сигналізатор перевищення ГДК озону ЗССГДК.

У відповідності з узагальненою структурною схемою (рис. 2) була розроблена принципова схема індикатора-вимірювача концентрації озону і виготовлений експериментальний зразок, зовнішній вигляд якого наведений на рис. 3.



Рис. 3. Індикатор-вимірювач концентрації озону

Результати досліджень похибок індикатора-вимірювача концентрації озону

Дослідження похибок індикатора-вимірювача концентрації озону із сенсором на основі твердого електроліту

Експериментальний зразок індикатора-вимірювача був відкалібрований у точці 4 мг/м^3 за допомогою електрохімічного генератора озону. Концентрація озону, що вироблявся електрохімічним генератором, була перевірена за допомогою методу йодометрії і похибка не перевищувала 5 %. Після калібровки була виміряна концентрація озону на виході електрохімічного генератора у двох точках. Результати вимірювань за допомогою індикатора/вимірювача концентрації озону і розрахунку відносної похибки вимірювань представлені у табл. 1.

Таблиця 1.

Результати досліджень індикатора/вимірювача з сенсором на основі твердого електроліту у разі концентраціях озону 4,0 та 6,0 мг/м³

Концентрація на виході генератора озону, мг/м ³	Мін. показання приладу, мг/м ³	Відносна похибка вимірювання, %	Макс. показання приладу, мг/м ³	Відносна похибка вимірювання, %
4,0	3,99	-0,25	4,04	1
6,0	5,34	-11	5,45	-9,2

Досить значна різниця показань від встановленої концентрації у точці 6 мг/м³ у сторону менших значень примусили провести додаткові дослідження, за яких вихідний сигнал сенсора на резисторі навантаженням 100 Ом вимірювався за допомогою самописця ПДА-1. Було встановлено, що показання індикатора/вимірювача концентрації озону у точці 6 мг/м³ відповідали вимірній ПДА-1 зміні сигналу сенсору озону. Це свідчить про те, що похибка вимірювання у даній точці визначається або похибкою сенсора озону, або похибкою встановлення концентрації озону на виході електрохімічного індикатора, а не вимірювальним каналом індикатора-вимірювача.

Таким чином, проведені дослідження підтвердили роботоздатність та метрологічні характеристики індикатора-вимірювача концентрації озону з сенсором на основі твердого електроліту.

Дослідження похибок індикатора-вимірювача концентрації озону з сенсором на основі рідкого електроліту

Для випробувань індикатора-вимірювача концентрації озону було проведено дві серії досліджень із інтервалом у 1,5 місяці.

На початку першої серії було проведено калібрування приладу у точці 4 мг/м³, перевіреної методом йодометрії. Потім були проведені вимірювання у двох діапазонах концентрацій: 0,05-0,5 мг/м³ і 1-10 мг/м³, за різних конфігурацій електрохімічного генератора озону. Результати вимірювань і їх відносні похибки наведені у табл. 2.

Таблиця 2.

Результати досліджень індикатора-вимірювача із сенсором на основі рідкого електроліту у першій серії дослідів

Концентрація озону, мг/м ³	Показання приладу, мг/м ³	Відносна похибка вимірювання, %
0,05	0,095	90
0,48	0,42	-12,5
1,0	0,865	-13,5

Прилади та методи контролю

Концентрація озону, мг/м ³	Показання приладу, мг/м ³	Відносна похибка вимірювання, %
4,0	4,0	0
6,4	6,65	3,9
10,0	11,75	17,5

Із отриманих даних видно, що відносна похибка вимірювання в діапазоні від 0,48 до 10 мг/м³ не перевищує 18 %. Значне зростання похибки при менших значеннях концентрації озону потребувало додаткових досліджень.

Для точки 0,1 мг/м³, що відповідає значенню ГДК озону, були зняті максимальне і мінімальне показання індикатора-вимірювача концентрації озону. Результати вимірювань і відносні похибки наведені у табл. 3.

Таблиця 3.

Результати досліджень індикатора-вимірювача ьз сенсором на основі рідкого електроліту для точки 0,1 мг/м³ (ГДК)

Концентрація на виході генератора озону, мг/м ³	Мін. показання приладу, мг/м ³	Відносна похибка вимірювання, %	Макс. показання приладу, мг/м ³	Відносна похибка вимірювання, %
0,1	0,14	40	0,21	110

На рівні ГДК озону відносна похибка вимірювання знаходиться в межах від 40 до 110%. Тому, наведене значення похибки у діапазоні 0,05-0,5 мг/м³ не перевищує 22 %.

Слід зазначити, що настільки високе значення відносної похибки на рівні ГДК може бути пов'язане із похибками генератора озону у разі підходу до встановленої концентрації зверху (впливом осідання озону на елементах конструкції за попередніх високих концентраціях). Це набуло підтвердження під час другої серії досліджень, коли похибка виявилась значно меншою.

Повторні дослідження сенсора і індикатора-вимірювача проводились у другій серії досліджень після перерви у 1,5 місяця.

Відмічена зміна показань сенсора із 2 мкА до 1,6 мкА у точці калібровки 4 мг/м³. Після роботи на протязі 4 годин показання повернулися на попередній рівень. Фоновий струм сенсора знизився за час перерви із 0,05 мкА до дуже малого рівня, який не реєструвався самописцем ПДА-1. Час повного встановлення вихідного сигналу сенсора після попереднього перебування в середовищі озону складав 4,5 – 5 хв.

Спочатку, як і під час першої серії дослідів, була проведена калібровка індикатора-вимірювача концентрації озону у точці 4 мг/м³. Потім проводились вимірювання концентрації озону в діапазонах 0,1-0,48 та 1-6 мг/м³. При цьому реєструвались максимальне і мінімальне показання

приладу. Результати вимірів і розрахунків відносних похибок наведені у табл. 4.

Таблиця 4.

Результати досліджень індикатора-вимірювача з сенсором на основі рідкого електроліту у другій серії дослідів

Концентрація на виході генератора озону, мг/м ³	Мін. показання приладу, мг/м ³	Відносна похибка вимірювання, %	Макс. показання приладу, мг/м ³	Відносна похибка вимірювання, %
0,1	0,85	-15	0,11	10
0,48	0,37	-22,9	0,44	-8,3
1,0	0,87	-13	0,86	-14
2,0	2,4	20	2,5	25
2,56	3,17	23,8	3,2	25
4,0	4,01	0,25	4,02	0,5
6	5,71	-4,8	5,92	-1,3

Із наведених у табл. 4 результатів видно, що максимальне значення відносної похибки індикатора-вимірювача концентрації озону в діапазоні 0,1-6 мг/м³ становило 25 %.

Висновки

Огляд і аналіз методів та пристроїв вимірювання концентрації озону дозволив вибрати для створення малогабаритного переносного індикатора-вимірювача амперметричний метод вимірювання і амперметричні сенсори концентрації озону із твердим і рідким електролітом.

Проведені дослідження можливих схем побудова вхідних каскадів індикатора-вимірювача показали, що для сенсора озону із твердим електролітом доцільна схема його включення безпосередньо на вхід операційного підсилювача, працюючого у режимі перетворювача струм-напруга, без резистора навантаження. Для сенсора озону із рідким електролітом більш оптимальною є схема включення із резистором навантаження опором 100 Ом, з якого сигнал подається на вхід операційного підсилювача, що працює у режимі перетворювача напруги.

Були розроблені структурна та принципова схеми індикатора-вимірювача концентрації озону та виготовлений експериментальний зразок.

Проведені дослідження двох варіантів експериментального зразка індикатора-вимірювача концентрації озону з сенсорами з твердим і рідким електролітом показали, що відносна похибка вимірювання не перевищує 25 % у діапазоні концентрацій озону 0,1-10 мг/м³, а у діапазоні 0,05-0,5 мг/м³ приведені значення похибки не перевищує 22 %, що відповідає існуючим нормативам.

Список використаної літератури

1. Горелик Д.О., Конопелько Л.А. Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аэроаналитические измерения. / Д.О. Горелик, Л.А. Конопелько. - М.: Изд-во стандартов, 1992. - 432 с.
2. Муравьева С. И., Буковский М.И., Прохорова Е.К., Бабина М.Д. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. / С.И. Муравьева, М.И. Буковский, Е.К. Прохорова, М.Д. Бабина. - М.: Химия, 1991. - 368 с.
3. Бобков Ю.В. Дослідження електрохімічних сенсорів озону для малогабаритного переносного індикатора/вимірювача концентрації озону / Ю.В. Бобков // Інформаційні системи, механіка та керування. - 2016. - № 15. - С. 5-11.