

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ПО РЕФЕРЕНТНЫМ И ЭКВИВАЛЕНТНЫМ СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ ОЗОНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Челибанов В.П.¹, Казаков С.А.¹, Лебедев С.Г.¹, Рябцев С.В.², Туренко А.А.¹

¹*Российское приборостроительное предприятие ЗАО ОПТЭК, г. Санкт-Петербург.*

²*НИИ Физики при Воронежском Государственном Университете, г. Воронеж.*

Известно, что перечень методов измерения концентраций озона в настоящее время достаточно широк, [1]. В соответствии с условной классификацией, [2], методы могут быть отнесены к физическим, физико-химическим или химическим. Каждый из существующих методов обладает своими специфическими особенностями, что делает его более предпочтительным к определенным областям применения в аналитических задачах. Для лаборатории, безусловно, спектроскопический метод, основанный на знании фундаментальной константы вещества – сечение поглощения молекулы на определенной длине волны, является наиболее корректным и абсолютным методом измерения. Этот метод, как наиболее достоверный для лабораторного анализа, получил наименование референтного. Методы, основанные на иных явлениях, например, хемилюминесценции, хемосорбции, электрохимии, фотоколориметрии следует отнести к категории эквивалентных. При всех своих специфических достоинствах: чувствительность, селективность, быстрдействие, приборы не могут быть отнесены к абсолютным, и требуют использования специфической процедуры компарирования измеряемой величины по отношению к внешнему калиброванному источнику озона. Успехи, достигнутые в последние годы в области изучения механизма процессов, происходящих в датчиках эквивалентных средств измерений (СИ), позволяют надеяться, что аналитическая информация, получаемая такими методами, по качеству может быть близка к аналитической информации, получаемой референтными методами. Классическими методами анализа озона, получившие чрезвычайно широкое применение несколько десятилетий назад для аналитики, могут быть признаны удачными сегодня только для очень специфических задач в лабораториях и исследованиях вертикального распределения озона в тропосфере специальными зондами [1].

Целью настоящей работы является исследование и анализ возможностей используемых референтных и эквивалентных методов для применения в построении СИ озона в промышленности, экологии и научных исследованиях.

Оптический (спектральный) метод измерения озона.

Концентрация озона в газовой пробе определяется в результате измерения интенсивности света с длиной волны 254 нм, которая поглощается анализируемой пробой при протекании через оптическую кювету- ячейку поглощения. Поскольку эффективное сечение поглощения озона на указанной длине волны достаточно точно измеряется в оптической лаборатории, необходимость в иной калибровке (калибровка по скорости прокачки пробы через кювету, калибровка по температуре газовой пробы и прочее) отпадает. Более того, сам метод УФ-поглощения не является источником загрязнения атмосферы и не искажает физико-химические характеристики анализируемой среды. Это позволяет одновременно проводить сличения с другими методами измерения озона, повышая достоверность полученных экспериментально данных. Как правило, схема фотометра состоит из трех функциональных узлов:

- Источника ультрафиолетового излучения высокой стабильности и яркости;
- Одной или нескольких оптических проточных камер (камер поглощения света) с соответствующей пневмосистемой (подводящие патрубки, насосы, пневмоклапана, фильтры, деструкторы озона, стабилизаторы расхода газа, датчики давления и потока);
- «Солнечно-слепые» карбидокремниевые фотоприемники (по одному на каждую оптическую камеру) с соответствующими электронными схемами.

Лампа испускает излучение с длиной волны 254 нм, которое направляется по оси измерительных камер на фотоприемники. Поскольку озон легко поглощает излучение указанной длины волны, изменения концентрации озона в любой из камер будут приводить к изменению интенсивности светового потока на соответствующем фотоприемнике. Воздух, содержащий озон пропускают через деструктор озона и направляют в оптические камеры. Эти коммутации газовых потоков осуществляются посредством четырехходового клапана. Воздух, очищенный от озона попеременно направляется то в одну, то в другую камеру. По измеренным интенсивностям излучения на фотоприемниках можно вычислить концентрацию озона в пробе.

Конструкция фотоприемников, их температурная стабилизация, конструкция электронных блоков должны обеспечить высокие параметры по чувствительности и стабильности

работы, что позволяет обеспечить технологический компромисс – короткая оптическая камера поглощения света, минимальная масса оптических кювет, минимальные градиенты температуры по оси оптических кювет (и как следствие, исключения явления оптической рефракции пучка света), минимальное время нахождения газовой пробы в кювете при продувке для исключения турбулентного режима продувки камер газом (и как следствие, снижение фактора гетерогенной гибели молекул озона на стенках газовых магистралей и оптических кювет). В условиях выполнения прецизионных измерений температурной стабилизации должны быть подвергнуты не только сами фотоприемники, но и все входные паяные соединения между операционными усилителями и фотодиодами. Опыт показывает, что отсутствие изоляции спаев от тепловых изменений приводит к появлению паразитных наводок на вход прецизионных усилителей. Сами спаи начинают работать как термопары – источники ЭДС.

Экспериментально выявлены и основные причины возникновения погрешностей при выполнении измерений УФ фотометром:

1. Неопределенность длины пути оптического поглощения фотометра, возникающая в результате переотражения оптического пучка света от боковых внутренних стенок оптической кюветы. Это приводит к несоответствию геометрической длины поглощения и эффективной длины поглощения молекулами озона в оптической кювете;
2. Неопределенность вследствие многократного отражения пучка света от окошек, расположенных на торцах кюветы;
3. Неопределенность известного эффективного сечения поглощения молекулы озона;
4. Неопределенность, вследствие потерь озона в гетерогенных реакциях на стенках пневмотрактов прибора;
5. Неопределенность, возникающая вследствие влияния температуры и давления газовой смеси по длине оптических кювет;
6. Неопределенность, возникающая вследствие вклада слабых линий ртутно-кварцевой лампы низкого давления в окрестностях 254 нм и регистрируемые с различной эффективностью карбидокремниевым (или иным типом) фотодиодом (275,28 нм, 289,36 нм, 296,73 нм, 296,75 нм, 312,57 нм, 313,15 нм, и 313,18 нм).
7. Неопределенность, возникающая при анализе озоносодержащих газовых смесей, когда встроенные генераторы чистого воздуха не обеспечивают селективного удаления (скруббирования) неизмеряемых компонентов газовой смеси – например, сернистого ангидрида, оксидов азота или ароматических углеводородов. Эта неопределенность весьма характерна при работе УФ-фотометров в естественной атмосфере промышленных городов с высоким уровнем антропогенных выбросов.

8. Неопределенность, которая может возникнуть при применении источника излучения с расходящимся пучком света.

В УФ-фотометрах, разрабатываемых в настоящее время, перспективным следует признать применение оптических квантовых генераторов с удвоением длины волны в качестве источника излучения. Оптимальным источником следует признать аргоновый ОКГ с удвоением частоты до 257,2 нм.

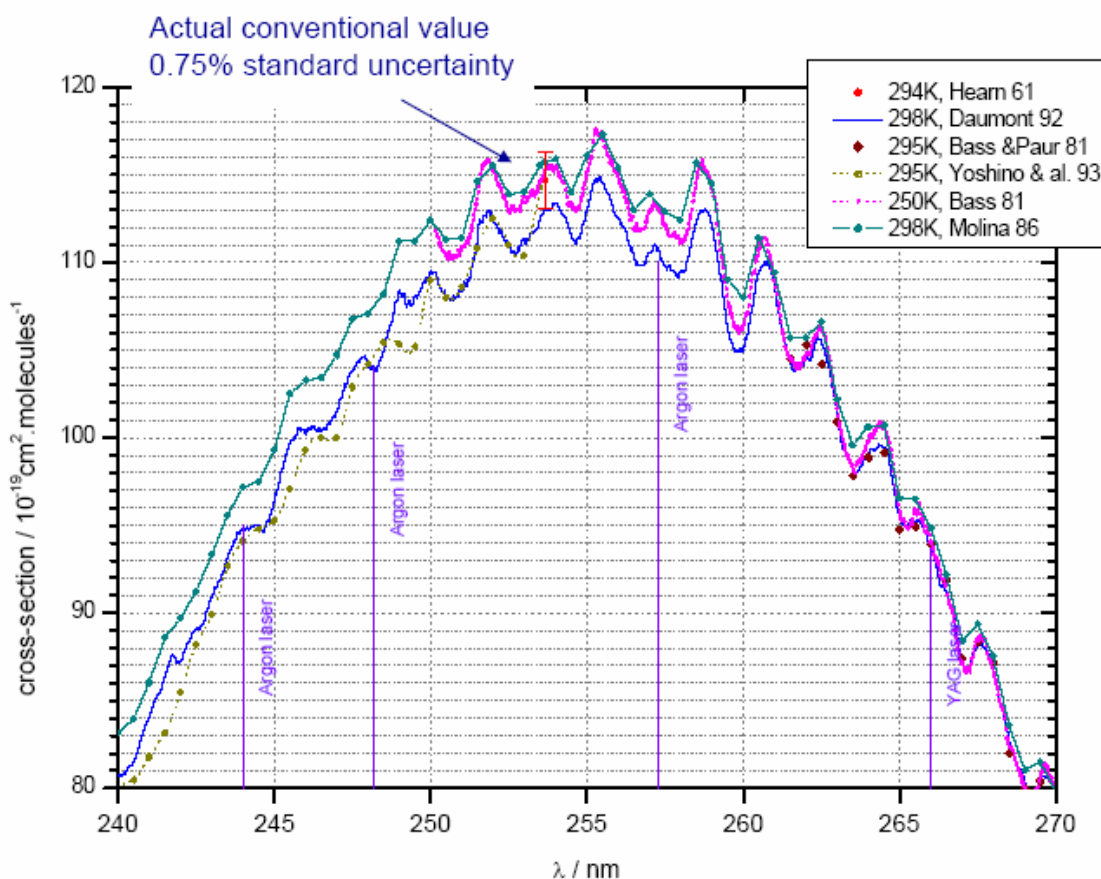


Рис.1 Расположение длин волн излучения аргонового лазера после удвоения частоты в полосе поглощения озона Хартли, [3]..

Такой источник обладает рядом превосходных характеристик:

- Пучок света хорошо коллимирован.
- Применение источника на основе ОКГ позволяет говорить о точном измерение длины оптического пути поглощения, (точность лучше, чем 1 мм).
- Известная длина волны (определена на уровне 0.001 нм).
- Нет необходимости применения дополнительных специальных диспергирующих элементов (монокроматоров, интерференционных фильтров), поскольку излучения наблюдается только на одной длине волны.

- Высокая мощность излучения, что обеспечивает существенно лучшее отношение сигнал/шум.
- Возможность применения технологий многоходовых матричных оптических систем, обеспечивающих протяженный путь оптического поглощения в кюветах.

Выводы:

УФ фотометры - газоанализаторы озона, эквивалентного типа, построенные по классической схеме с использованием полихроматического источника излучения позволяют применять их для различных аналитических задач в лабораториях, промышленности и научных исследованиях. Погрешность выполнения измерений озона такими СИ определяется выявленными системными неопределенностями.

Использование ОКГ позволяет построить УФ лазерный фотометр озона, обладающего, как СИ, лучшими метрологическими характеристиками. Применение УФ лазерного фотометра озона позволит исключить большую часть рассматриваемых неопределенностей. УФ лазерный фотометр озона можно рассматривать как образцовое СИ уровня национального эталона.

Хемилюминесцентные (ХЛ) анализаторы озона.

В настоящее время на основе явления ХЛ разработаны и успешно применяются приборы для контроля таких загрязнителей как озон, оксиды серы, оксиды азота и др. Газоанализаторы, основанные на ХЛ методе, обладают наилучшей из известных методов газового анализа селективностью, чрезвычайно высокой чувствительностью, недостижимой другими методами и ограниченной только чувствительностью фотоэлектрического преобразователя, высокое быстродействие, также недостижимое другими методами, а также имеют лучшую, по сравнению с другими методами, линейность преобразования: концентрация измеряемого компонента — электрический сигнал. Кроме этого первичный преобразователь: концентрация измеряемого компонента — электрический сигнал чрезвычайно прост по сравнению с другими аналитическими методами. Существенный недостаток — изменение чувствительности гетерогенного датчика в процессе его эксплуатации не снижает перспектив развития гетерогенного ХЛ метода. Таким образом, изучение спектральных характеристик ХЛ свечения, механизма процесса взаимодействия сложных органических веществ с сильными окислителями, приводящее к электронному возбуждению в химической системе представляет собой актуальную научно-техническую задачу. Решение вышеперечисленных задач позволит

разрабатывать новые газоаналитические приборы, работающие на явлении ХЛ с прогнозируемыми эксплуатационными и метрологическими параметрами. В лаборатории авторов разработана светосильная оптическая установка для исследования в динамике спектральных характеристик хемилюминесцентного свечения, исследования изменения УФ спектров стабильных веществ и короткоживущих интермедиатов, образующихся в процессе реакции озонирования полифенолов. На рисунках 2 и 3 представлена блок-схемы установок для выполнения хемилюминесцентных исследований в видимой области спектра и изучения спектров УФ поглощения веществ.

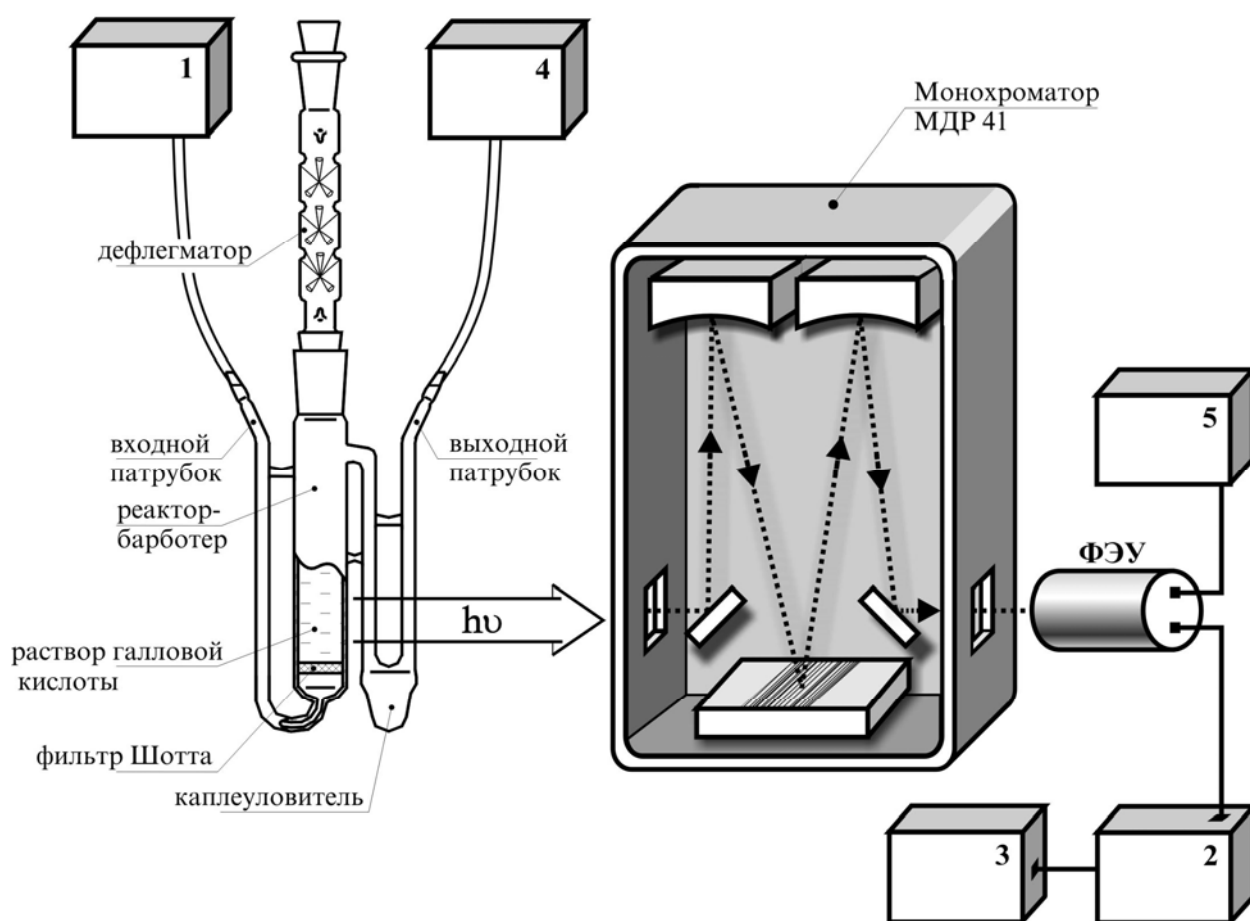


Рис.2 Блок-схема установки для наблюдения спектров и кинетики хемилюминесцентного свечения при озонировании оксибензойной кислоты.

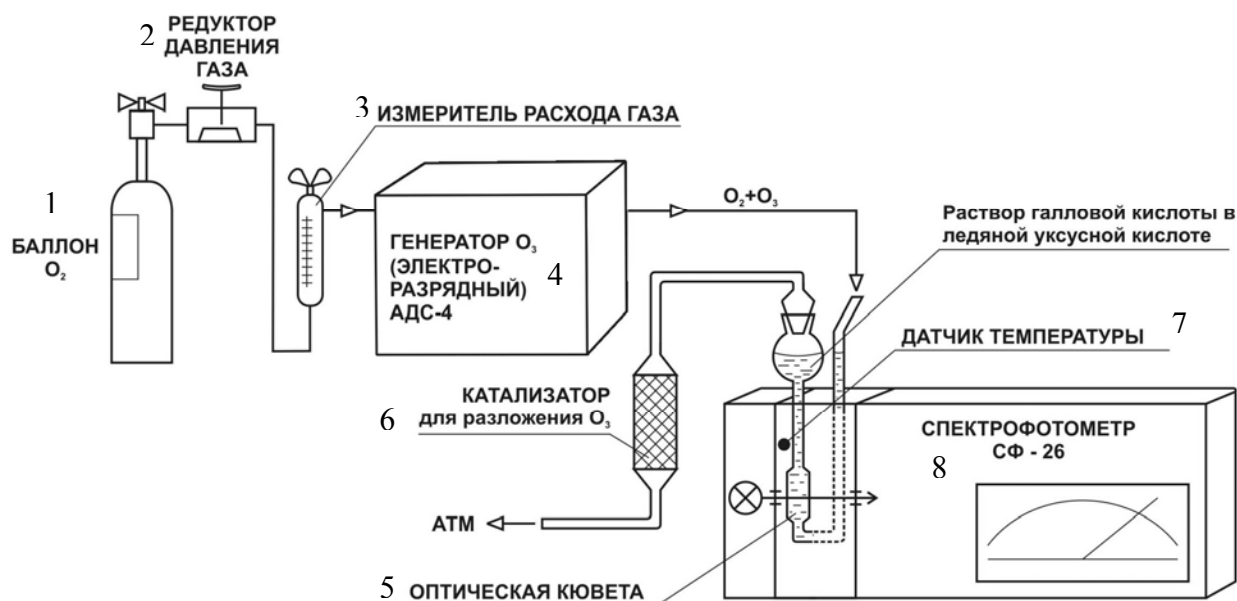


Рис. 3 Блок-схема экспериментальной установки для исследования оптического поглощения продуктов образующихся при озонлизе оксибензойной кислоты.

Установка включает следующие элементы:

1. Баллон эталонного газа O₂
2. Редуктор давления газа
3. Измеритель расхода газа
4. Генератор O₃ АДС-4 (электроразрядный)
5. Экспериментальная оптическая кювета
6. Катализатор разложения O₃
7. Датчик температуры
8. Спектрофотометр СФ-26

Первичные экспериментальные данные по окислению озоном оксибензойной (галловой) кислоты в модельных условиях.

Исследование механизма процесса инициирования возникновения хемилюминесценции при окислении оксибензойной кислоты проводили в проточном реакторе в изотермических условиях. С целью исключения возможного гетерогенного распада озона все газовые коммуникации установки были изготовлены из молибденового стекла и фторопласта PTFE. В качестве растворителя 3,4,5-триоксибензойной (галловой) кислоты применяли «ледяную» уксусную кислоту марки ОСЧ. Исходную галловую кислоту марки ХЧ дополнительно очищали по методу вакуумной сублимации. При продувке газовой

смеси через раствор применяли фильтр Шотта №2 (установлен в нижнюю часть проточного реактора).

Кинетика окисления озоном галловой кислоты в растворе Укс.т-ты в течении первых 6 минут, опыт №57.

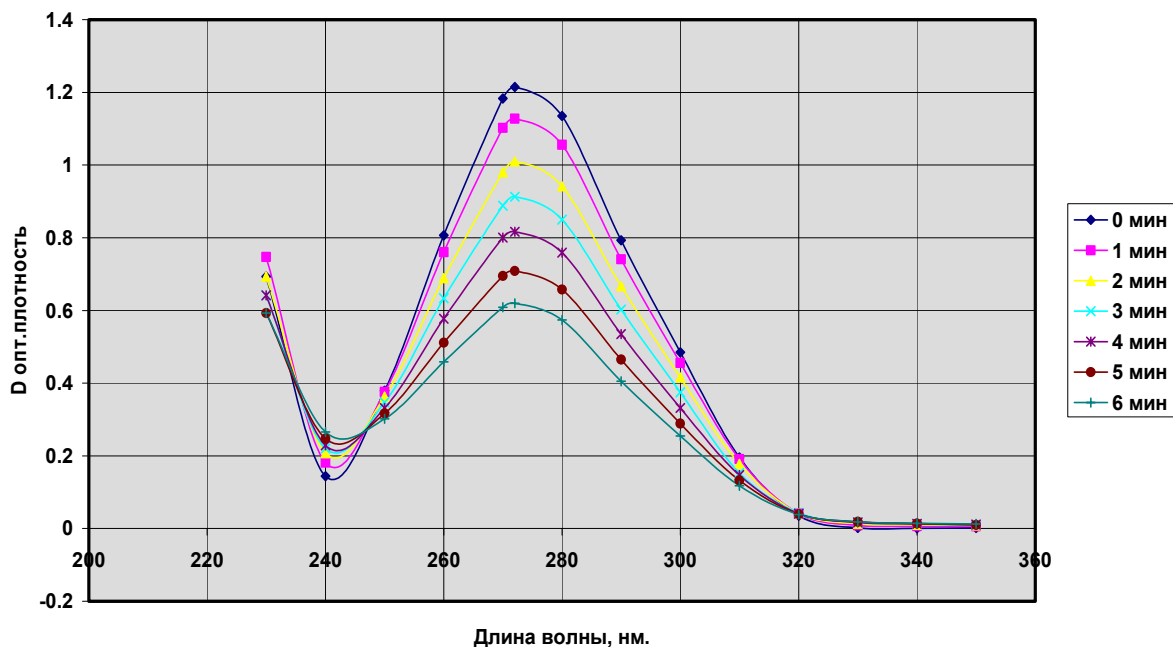


Рис.4 Изменение спектра поглощения оксибензойной кислоты в первые 6 минут процесса окисления озоном, область 230-350 нм .

Стадии процесса озонолиза галловой кислоты в растворе уксусной кислоты.

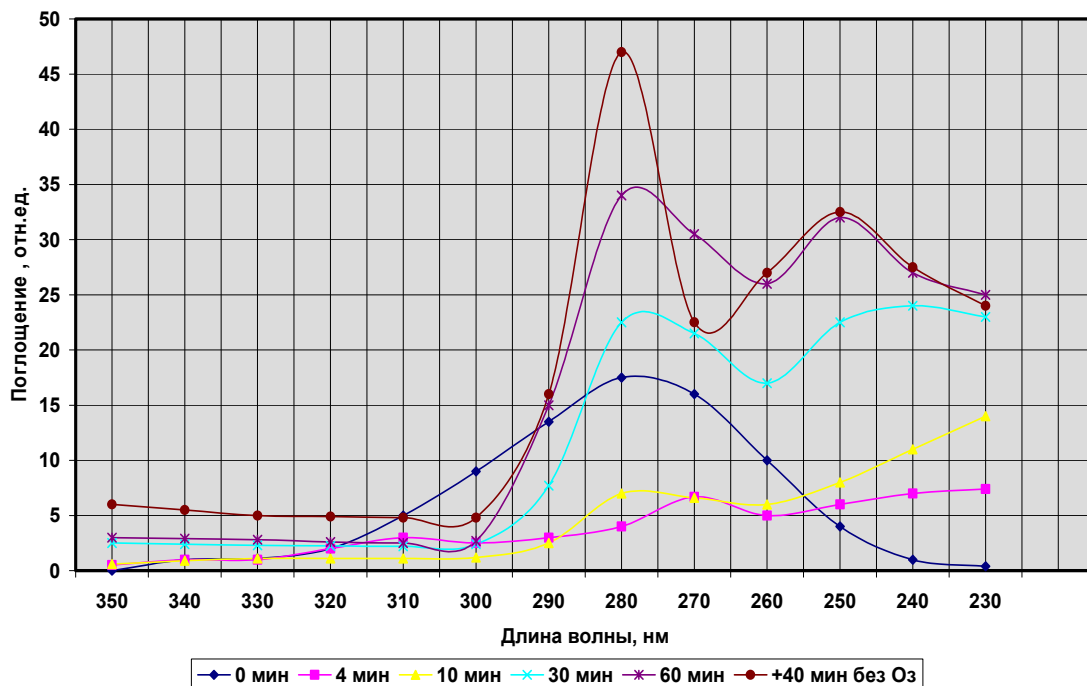


Рис.5 Изменение спектра поглощения оксибензойной кислоты в период 6...16 минут процесса окисления озоном, область 230-350 нм .

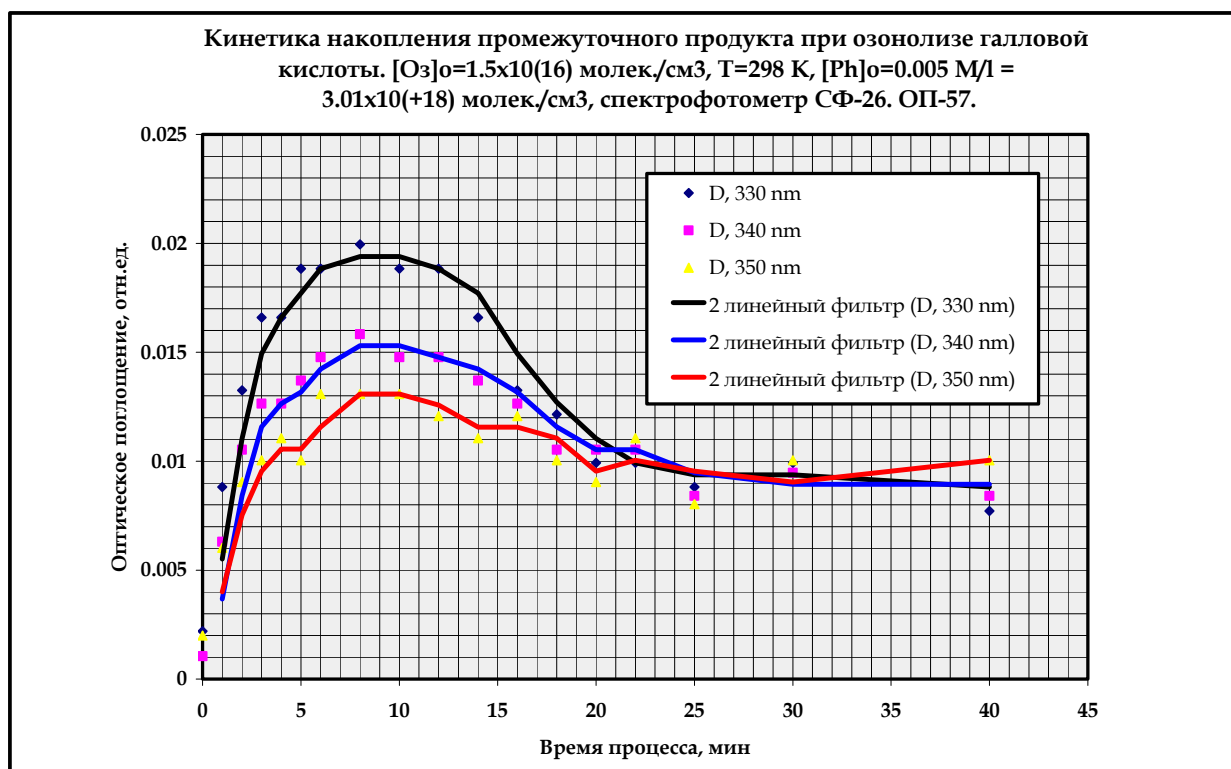


Рис.6 Изменение спектра поглощения оксибензойной кислоты в области 230-350 нм при ее окислении озоном. Стадия полного окисления исходного вещества и накопления лабильных и стабильных продуктов реакции

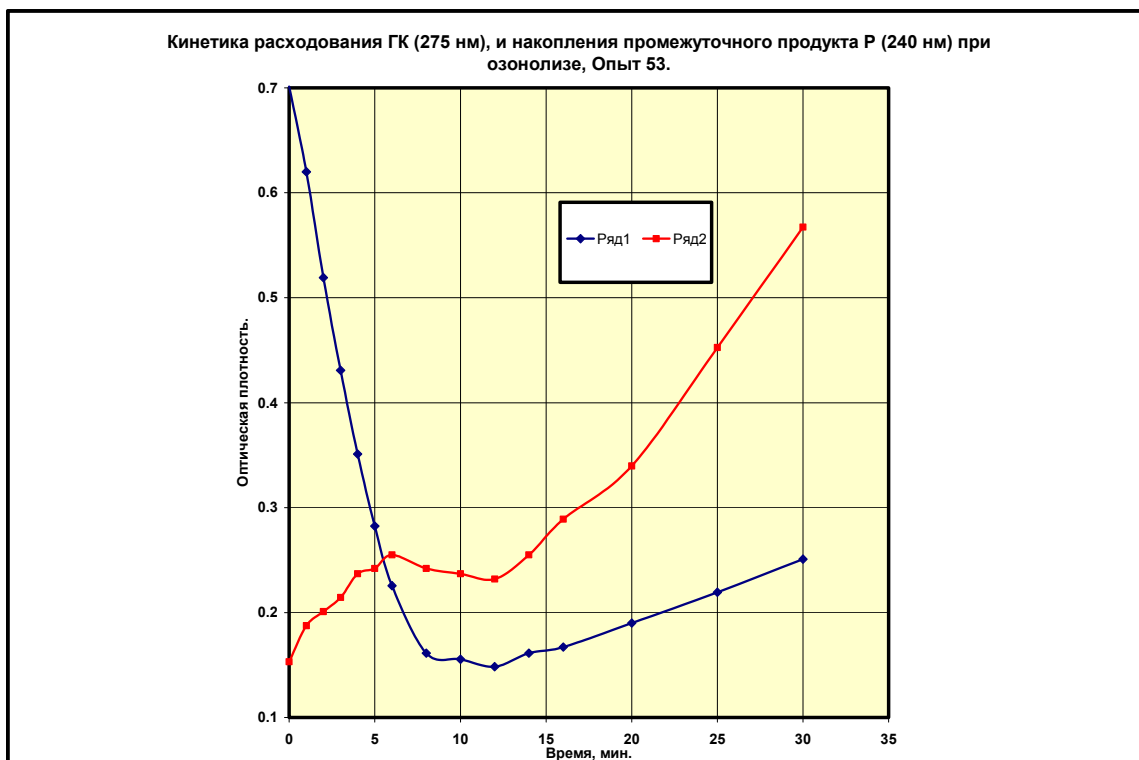


Рис.7. Кинетика накопления предположительно второго промежуточного продукта реакции P2 (240 нм) при озонлизе оксибензойной кислоты.

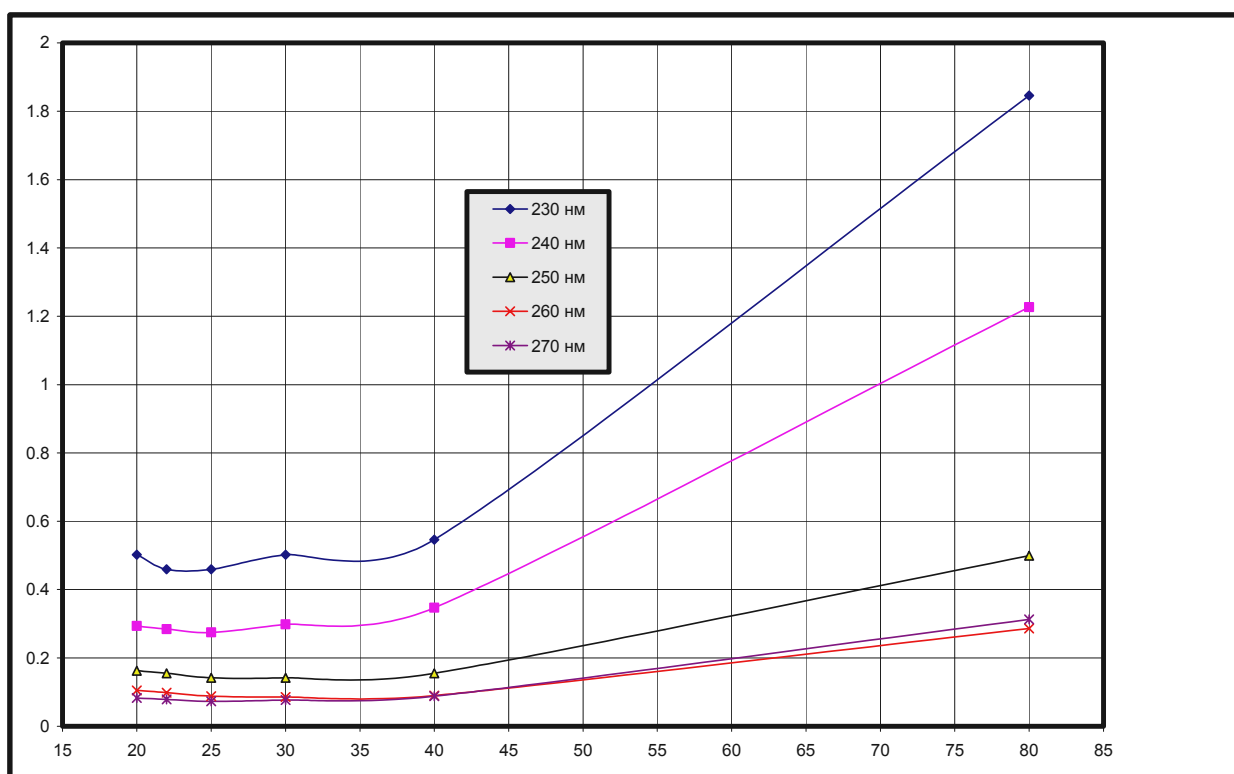


Рис.8. Кинетика накопления предположительно третьего промежуточного продукта реакции P3 (230 нм) при озонлизе оксибензойной кислоты.

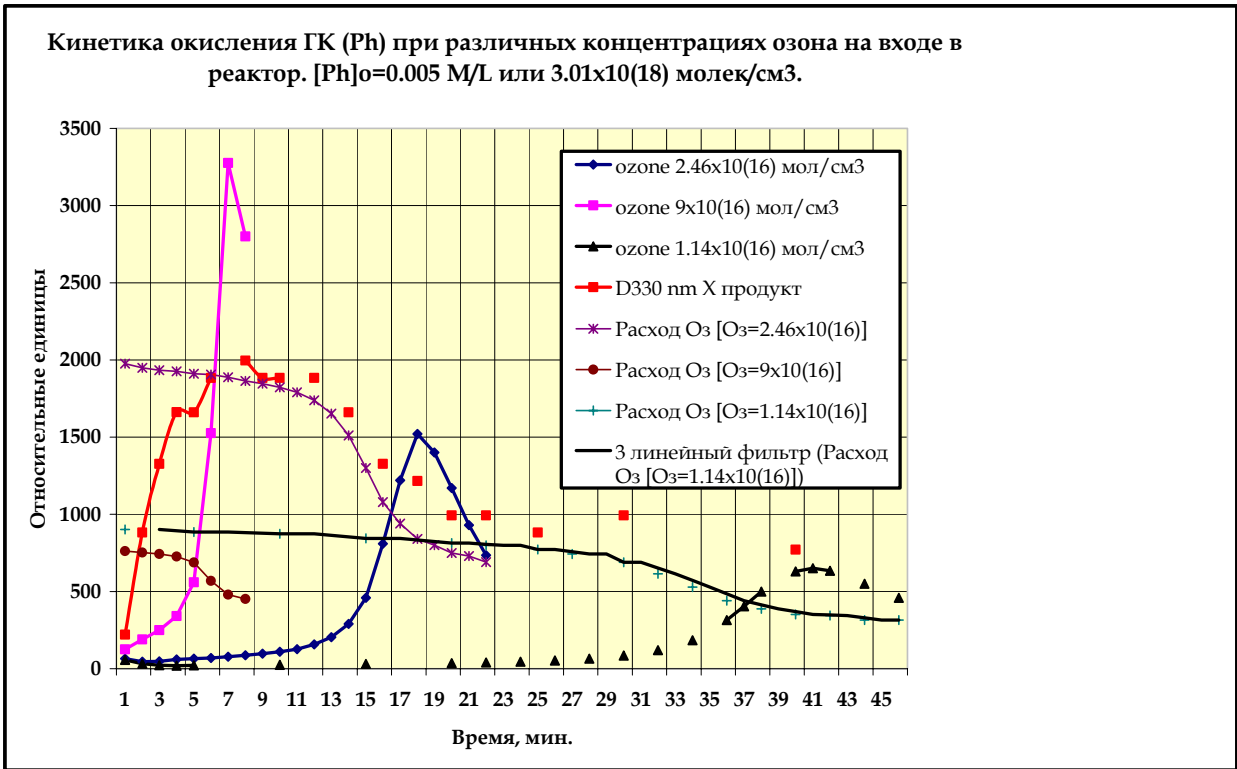


Рис.9. Кинетика развития хемилуминесцентного свечения системе и скорость потребления системой озона при различных начальных условиях протекания реакции.

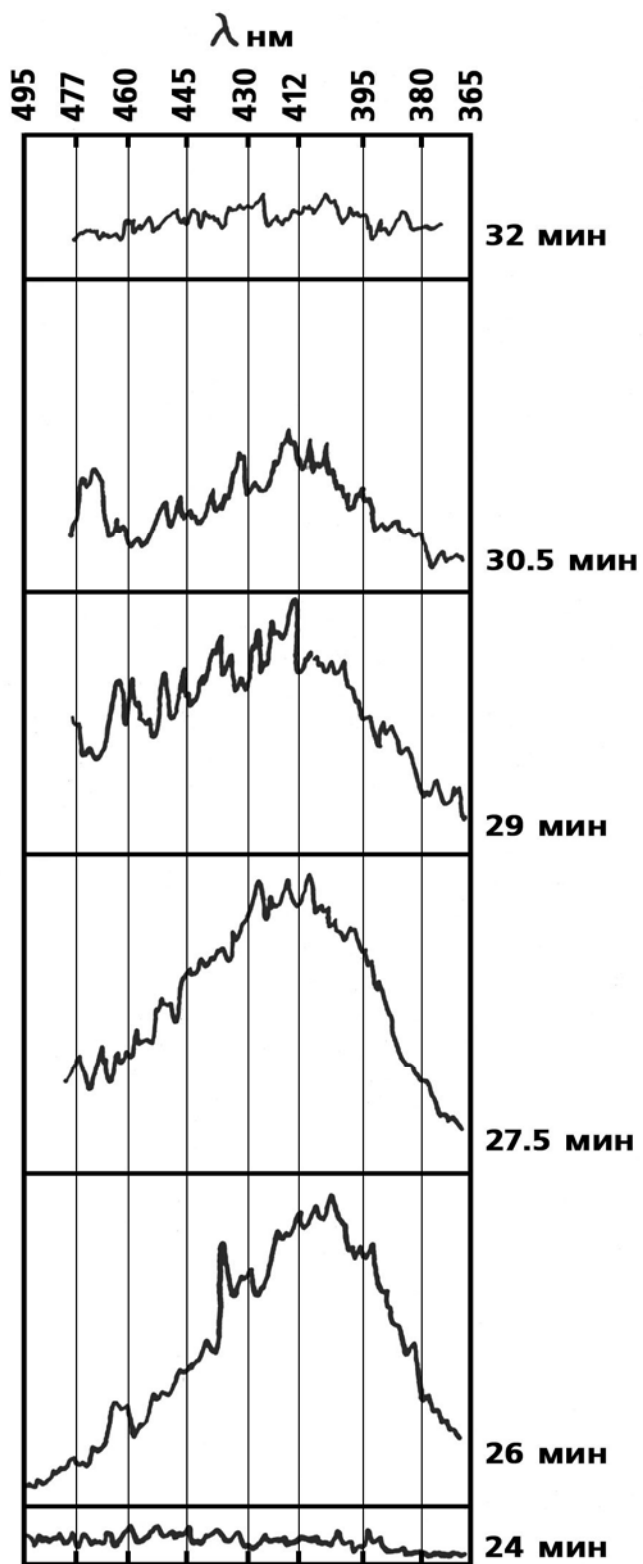


Рис.10. Изменение спектра наблюдаемой хемилюминесценции при окислении оксидбензойной кислоты озоном на различных стадиях процесса. Спектральный диапазон 365...495 нм.

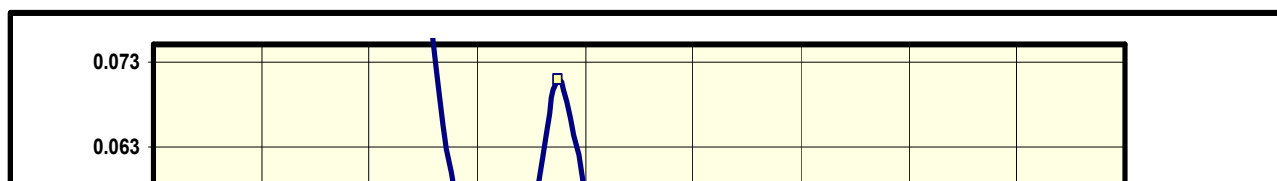
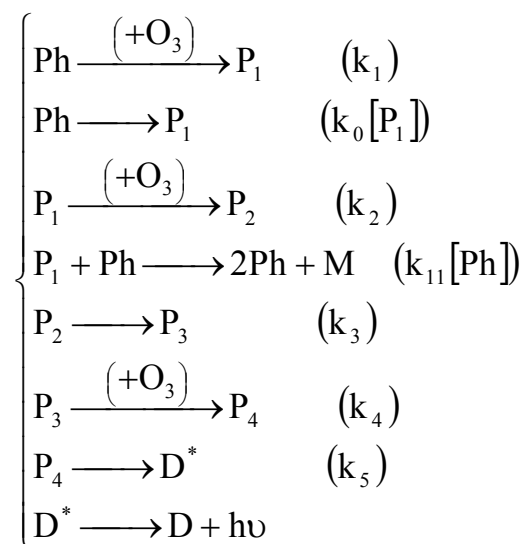


Рис.11. Спектр поглощения предполагаемого продукта D, накапливающегося в системе после возникновения хемилюминесцентного свечения, область 250...360 нм.

Обсуждение полученных результатов.

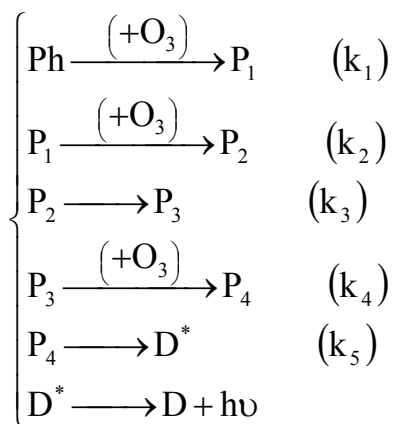
По результатам проведенных исследований была предложена схема процесса озонлиза галловой кислоты в растворах уксусной кислоты:



Эта схема процесса может быть описана в общем виде системой дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[Ph]}{dt} = -k_1 \cdot [Ph] - k_0 \cdot [P_1] \cdot [Ph] + k_{11} \cdot [Ph]^2 \cdot [P_1] \\ \frac{d[P_1]}{dt} = k_1 \cdot [Ph] + k_0 \cdot [P_1] \cdot [Ph] - k_2 \cdot [P_1] \\ \frac{d[P_2]}{dt} = k_2 \cdot [P_1] - k_3 \cdot [P_2] \\ \frac{d[P_3]}{dt} = k_3 \cdot [P_2] - k_4 \cdot [P_3] \\ \frac{d[P_4]}{dt} = k_4 \cdot [P_3] - k_5 \cdot [P_4] \\ I_{x.l.} = \frac{d[D^*]}{dt} = k_5 \cdot [P_4] \end{array} \right.$$

Как показал математический анализ этих уравнений, в общем виде, такая система дифференциальных уравнений может быть решена лишь численными методами интегрирования. Однако, для оценки брутто констант стадий процесса, нами была рассмотрена упрощенная схема, представленная в виде последовательности реакций первого порядка:



Анализ такой схемы процесса позволяет оценить по экспериментальным данным по оптической плотности поглощения и данным по зарегистрированной интенсивности хемилюминесценции во времени, численные значения эффективных констант скоростей процесса k_1, k_2, k_3, k_4 и определить в формульном виде зависимости $Ph(t), P_1(t), P_2(t), P_3(t), P_4(t), D^*(t)$. Отметим, что все зависимости представлены нами в нормированных координатах (нормирование осуществлялось по заданным значениям концентрации исходного вещества $[Ph]_0$). Полученные значения констант из упрощенной схемы процесса позволили нам в дальнейшем выполнить численное моделирование более общей схемы процесса, которое, на наш взгляд, адекватно и непротиворечиво описывает

имеющийся набор первичных экспериментальных данных. Отметим, что для упрощения процедуры рассмотрения механизма, заданная в эксперименте концентрация озона входит в некоторые определяемые константы в виде параметра-множителя. Система дифференциальных уравнений, описывающих предлагаемый упрощенный механизм процесса озонолиза оксибензойной кислоты может быть представлена в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[Ph]}{dt} = -k_1 \cdot [Ph] \\ \frac{d[P_1]}{dt} = k_1 \cdot [Ph] - k_2 \cdot [P_1] \\ \frac{d[P_2]}{dt} = k_2 \cdot [P_1] - k_3 \cdot [P_2] \\ \frac{d[P_3]}{dt} = k_3 \cdot [P_2] - k_4 \cdot [P_3] \\ \frac{d[P_4]}{dt} = k_4 \cdot [P_3] - k_5 \cdot [P_4] \\ I_{x.l.} = \frac{d[D^*]}{dt} = k_5 \cdot [P_4] \end{array} \right.$$

Константу k_1 процесса мономолекулярного распада галловой кислоты, (Ph или A , см. систему уравнений в матричном представлении), можно оценить по начальным данным изменения оптической плотности исследуемого раствора на $\lambda=272$ нм, когда появлением продуктов реакции $P_1 \dots P_4$ можно пренебречь. Так на рис.12 представлен характерный график такого процесса:

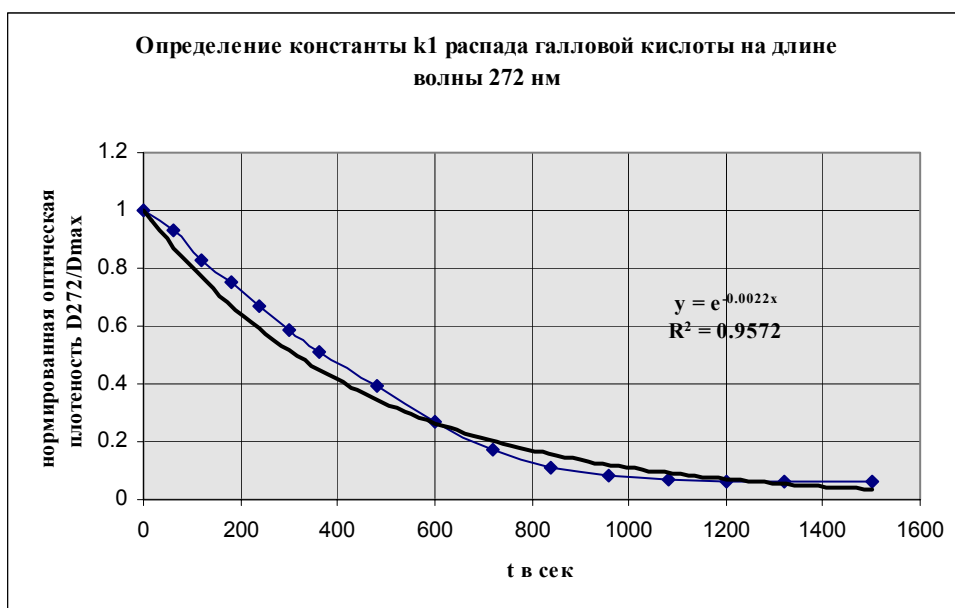
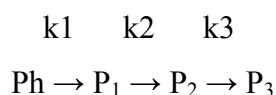


Рис.12 Кинетика мономолекулярного распада галловой кислоты в начальный момент времени. Оптическое поглощение регистрируется на длине волны 272 нм.

Из показателя линии тренда была определена эффективная константа $k_1=0.0022$ 1/с.

Далее, ограничивая рассмотрение процесса первым десятком минут, когда происходит накопление продуктов реакции P1, P2 и продукта P3, возможна оценка констант скорости реакций k_2, k_3 . Механизм процесса представляет собою в случае принятых допущений только три промежуточные стадии.



Принимая начальные условия: при $t=0$, $[\text{Ph}]=[\text{Ph}]_0$, $[\text{P}_1]=[\text{P}_2]=[\text{P}_3]=0$, уравнения, описывающие изменение концентраций реагирующих веществ во времени имеют следующий вид:

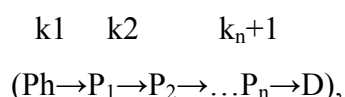
$$\text{Ph}(t)=\text{Ph}_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

$$\text{P}_1(t)=\text{Ph}_0 \cdot k_1 \cdot (k_2 - k_1)^{-1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\text{P}_2(t) = k_1 k_2 \text{Ph}_0 \left\{ \frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_1)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right\}$$

$$\text{P}_3(t) = \text{Ph}_0 \left\{ 1 - \frac{k_2 k_3 e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{k_1 k_3 e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_3)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right\}$$

Для более сложного случая рассматриваемого механизма, когда промежуточных продуктов реакции (интермедиатов) существенно больше, можно воспользоваться другим уравнением в общем виде:



при $t=0$, $[\text{Ph}]=a_0$, $[\text{P}_1]=[\text{P}_2]=\dots=[\text{P}_n]=0$ существует общее выражение для выражения изменения концентрации продуктов $\text{P}_1 \dots \text{P}_n$ во времени:

$$P_i(t) = \text{Ph}_0 \prod_{j=1}^i k_j \sum_{j=1}^{j=i} e^{-k_j t} / \prod_{i=1}^{j \neq i+1} (k_{i+1} - k_j)$$

Для продуктов P1, P2, P3, P4 и D* нами были выполнены расчеты текущих значений концентрации, как функция времени. Оценка эффективных констант k_2, k_3, k_4 произведена по данным изменения оптической плотности в УФ диапазоне спектра. Характеристические времена накопления промежуточных продуктов в системе определяли по точкам перегиба первых производных функций P1(t), P2(t), P3(t) и P4(t). Характерными точками экстремума явились: для продукта P1 в момент времени $t_1=480$ с на длине волны 330 нм (рис.7), для продукта P2 в момент времени $t_2=720$ с для длины волны в 240 нм, для продукта P3 в момент времени $t_3=1800$ с (данные эксперимента № 57,

рис.8) для длины волны 230 нм, для продукта P4 (рис.9) точка перегиба на зависимости скорости потребления озона системой в ходе реакции озонирования в соответствующий момент времени. На рис.13 и рис.14 приведены кинетические кривые для продукта P1 и P2 полученные в эксперименте и расчетным путем.

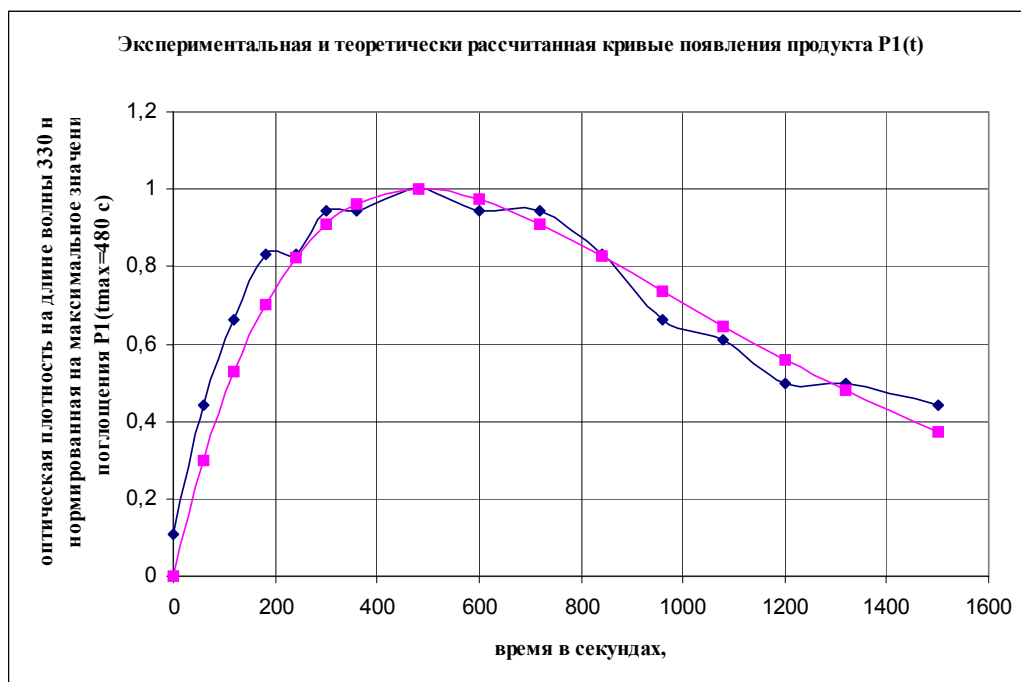


Рис.13. Теоретически рассчитанные () и экспериментально полученные данные появления продукта P1 на длине волны в 330 нм.

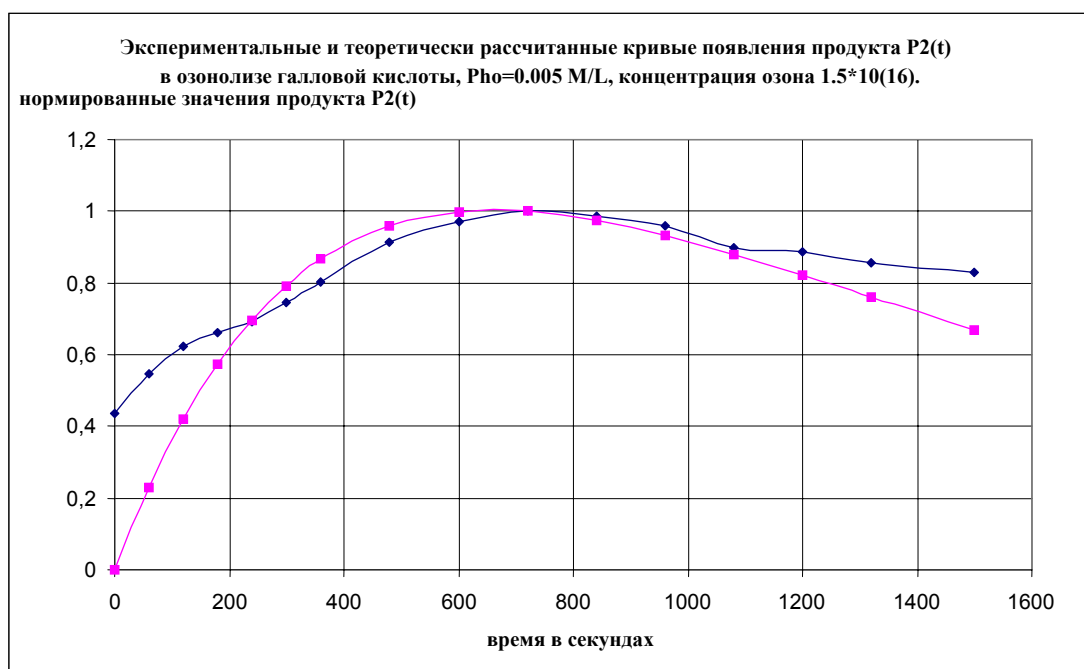
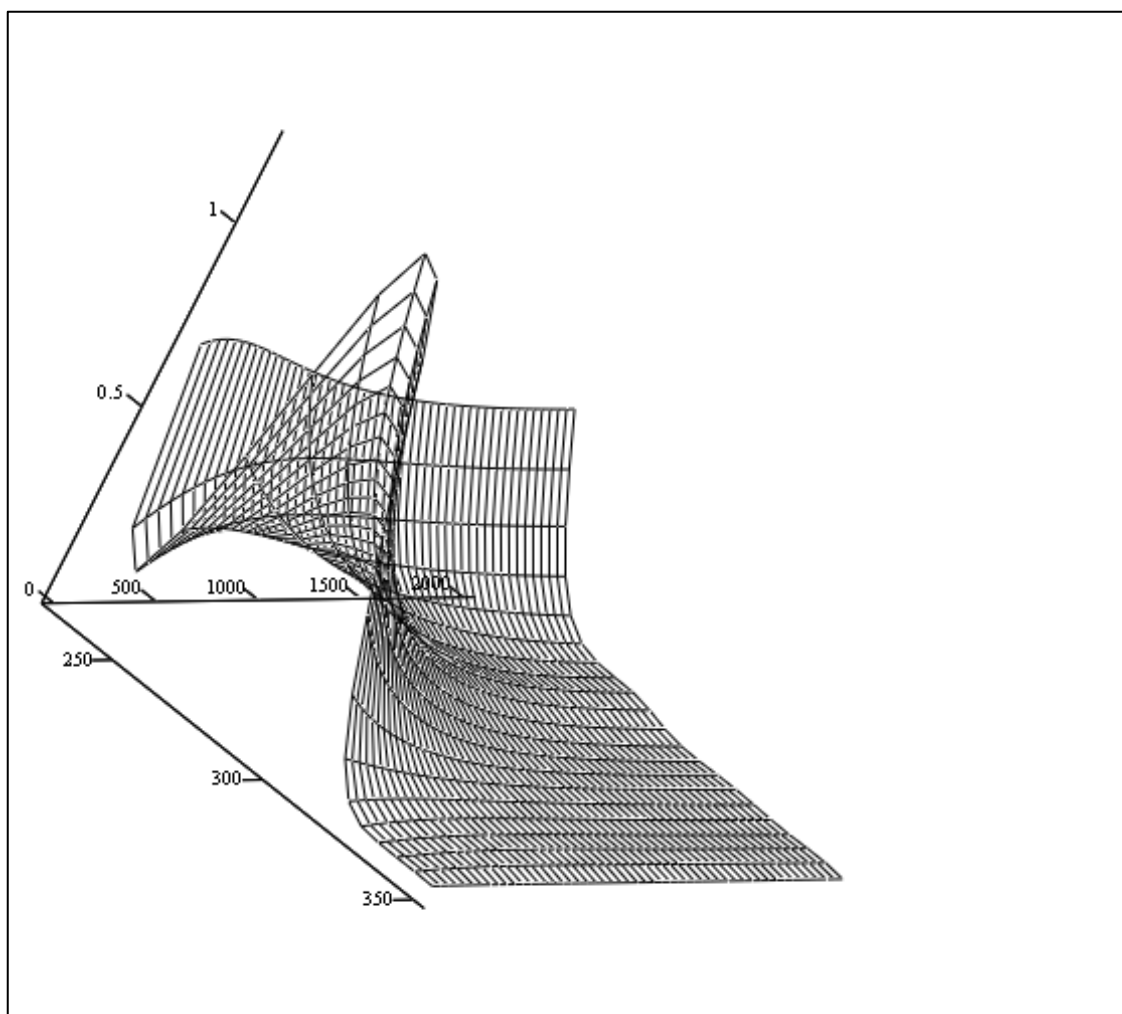


Рис.14. Рассчитанные значения, (сглаженная зависимость) и экспериментально полученные данные по появлению продукта P2 на длине волны в 240 нм.

Аналогичные данные по сходимости расчетных и экспериментальных значений оптической плотности были получены нами и для продукта P3 в области 230 нм с точкой экстремума в момент времени $t_3 \sim 1800$ с.

Предпринятый подход позволил нам построить трехмерную зависимость оптической плотности, как функции длины волны и времени процесса озонolиза, включающую данные по продуктам P1, P2 и P3. Пример такого модельного представления процесса приведен на рисунке (рис.15).



D

Рис.15 Обобщенная кинетика процесса озонolиза оксибензойной кислоты в растворе. Результат численного моделирования. Координаты: Z-оптическая плотность, (отн.ед); Y- время процесса, (сек); X- длина волны, (нм).

Полученные данные по численным значениям эффективных констант скоростей процесса k_1 , k_2 , k_3 и k_4 в упрощенной схеме процесса позволили нам произвести численное

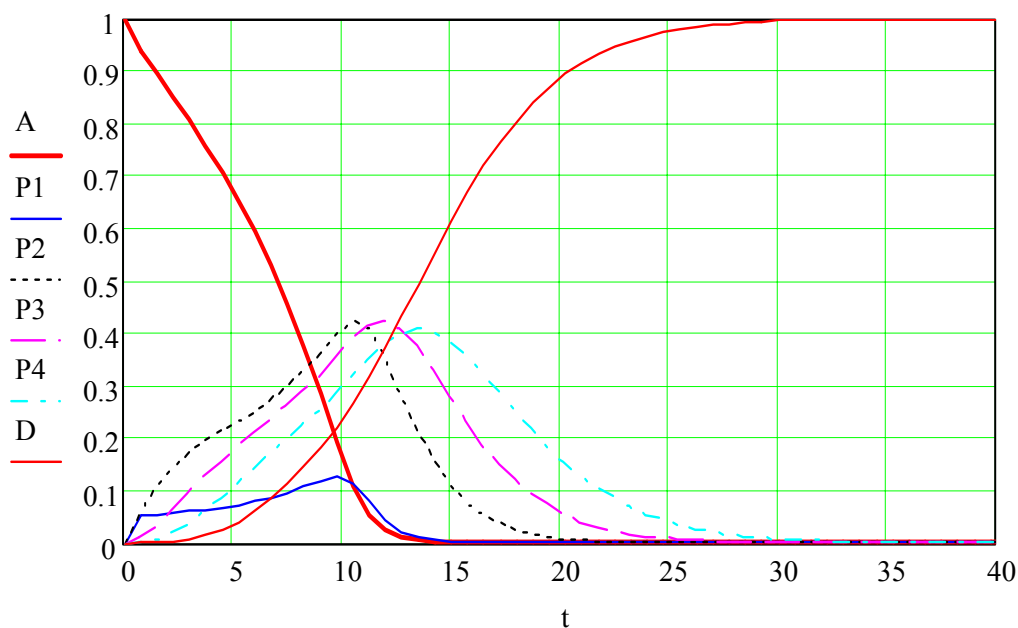


Рис.16 Пример численного интегрирования общей системы дифференциальных уравнений

Выводы.

- Предложена адекватная математическая модель процесса озонирования оксипензойной кислоты – базового компонента хемилюминесцентной композиции.
- В УФ области спектра обнаружены полосы поглощения промежуточных продуктов озонирования оксипензойной кислоты.
- Выявлены условия процедуры «активировки» хемилюминесцентных датчиков озона, обусловленные накоплением в системе промежуточных долгоживущих продуктов реакции.
- Оценены эффективные константы скорости реакций k_1 , k_2 , k_3 и k_4 , позволяющие оптимизировать технологию производства, хранения и эксплуатации хемилюминесцентных датчиков микроконцентраций озона.

Средства измерения озона с использованием полупроводниковых металлооксидных пленочных датчиков.

Датчики такого типа позволяют преобразовывать величину адсорбции на их поверхности химически активных молекул, атомов и радикалов, электронно-возбужденных и колебательно-возбужденных частиц, непосредственно в электрический

сигнал. Этот сигнал соответствует скорости адсорбции (хемосорбции) молекул и пропорционален концентрации частиц в окружающей детектор атмосфере.

Возможность такого преобразования величины адсорбции в электрический сигнал (изменение работы выхода электрона, изменение электропроводности или изменение холловских характеристик тонких полупроводниковых оксидных пленок) послужила стимулом к развитию нового направления в аналитической химии и созданию нового поколения газоанализаторов

Химические полупроводниковые сенсоры появились на стыке двух направлений исследований: физической химии поверхности раздела «газ - твердое тело» и микроэлектроники в области наноразмерных технологий создания сверхчистых полупроводниковых материалов. Успехи в этой области привели к созданию миниатюрных, надежных и относительно дешевых датчиков для определения содержания различных микропримесей в газовых смесях. К настоящему времени наметилось два направления в разработке таких датчиков: использование материалов сенсорных устройств на основе металлоксидных полупроводниковых материалов и конструктивно-технологическая и функциональная интеграция с применением в качестве сенсорных элементов диодов Шоттки, резисторов, МДП-конденсаторов, технология которых хорошо совместима с технологией интегральных микросхем.

Более поздними работами Бонч-Бруевича была доказана и принципиальная возможность рассмотрения хемосорбированной частицы как некоего поверхностного дефекта, который в зависимости от своей природы может являться поверхностным центром локализации свободных электронов или дырок, выступая в роли акцептора или донора электронов. Исходя из существования двух форм, в которых могут находиться заряженные и незаряженные частицы, Волькенштейн Е.Е. ввел понятие “слабой” и “прочной” форм хемосорбции. Общее количество адсорбционных состояний в полупроводнике в результате адсорбции определяется положением уровня Ферми в объеме и на поверхности полупроводника. Электрический заряд Q , возникающий на поверхности за счет перехода части хемосорбированных частиц в заряженную форму, в условиях термодинамического равновесия в силу электронейтральности всего кристалла может быть скомпенсирован равным по величине и противоположным по знаку зарядом ОПЗ (область пространственного заряда). В ФХИ им. Л.Я.Карпова была предпринята попытка найти аналогии между адсорбционными явлениями, происходящими на поверхности полупроводника в результате контакта активных (возбужденных) частиц с поверхностью твердых тел (и в частности, с поверхностью активного слоя газового сенсора) и действием света (излучения) на вещество (адсорбционные явления). Однако, длительное время не удавалось подойти к решению вопроса селективности такого рода

тельное время не удавалось подойти к решению вопроса селективности такого рода детекторов активных частиц. Как показали последние исследования, это происходило из-за квазиразмытости спектра энергий в запрещенной, примесной зоне полупроводника, из-за чего адсорбционные свойства таких пленок не имели четко выраженного резонанса на частоте “поглощения” (адсорбции) данной молекулы на поверхности заданного полупроводникового оксида металла. Понимание физико-химических процессов, происходящих в результате адсорбции активных частиц, позволило в последние годы найти условия резонансных явлений и подойти в некоторых частных случаях к решению вопроса селективности (например, при разработке полупроводниковых датчиков на озон). В результате адсорбции активных частиц в простейших бинарных системах удалось установить механизмы хемосорбции, сопровождающиеся изменениями примесной электропроводности полупроводниковых оксидов металлов и работы выхода электрона (в методе контактной разности потенциалов), эффекта Холла (в опытах по определению подвижности носителей заряда). В 1947 году в работах Е.Е. Волькенштейна было показано, что хемосорбция одновалентного атома приводит к созданию локального энергетического уровня, расположенного в запрещенной зоне полупроводника. Наличие области пространственного заряда, образующейся при адсорбции, существенно начинает сказываться на таких электрофизических свойствах полупроводников, как его поверхностная проводимость, работа выхода электрона, холловская подвижность. Именно влияние адсорбции на измеряемые в опыте электрофизические характеристики адсорбента и явилось основой метода полупроводникового газового анализа.

Принцип действия большинства из используемых в настоящее время полупроводниковых детекторов, основан на явлении изменения проводимости спеченных образцов оксидов металлов в результате адсорбции активных частиц. Общими требованиями к полупроводникам всех форм, используемым в качестве рабочих элементов сенсоров, являются следующие: полупроводники должны иметь достаточную химическую стойкость, не должны образовывать устойчивых химических соединений с адсорбированными частицами, должны обладать достаточной механической и термической прочностью. Наибольшей чувствительностью к адсорбции должны обладать широкозонные примесные полупроводники, что связано с практически полным отсутствием в них собственных носителей заряда и поэтому огромной чувствительностью их электропроводности к легированию любого типа. Исходя из этого, наиболее широкое применение в настоящее время получили сенсоры на основе металлоксидных полупроводников, таких как SnO_2 , ZnO , NiO , CdO , In_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 .

Полупроводниковая пленка оксида металла, используемая в качестве детектора любой активной частицы атмосферного воздуха находится в равновесии при заданной температуре с концентрацией кислорода, содержащегося в атмосферном воздухе. Это согласуется с данными, приводимыми в литературе о том, что оксиды металлов чувствительны к адсорбции кислорода на их поверхности. Таким образом, 20.9 об.% кислорода воздуха (основной компоненты, вызывающей существенное изменение его электропроводности) подвергают «пассивации» (за счет адсорбции) поверхность газочувствительного элемента, обеспечивая тем самым нулевое значение электропроводности оксидного полупроводника при детектировании других химически активных частиц - молекул атмосферного воздуха. По этой причине важно представлять основные стадии механизма хемосорбции молекулярного кислорода на поверхности оксидных полупроводников. Исследование количественной взаимосвязи между концентрацией активных частиц в объеме и стационарными величинами изменения электропроводности σ спеченных поликристаллических образцов оксидов металлов, использующихся в качестве детекторов активных частиц, посвящено большое число экспериментальных работ. Полученные в этих работах соотношения позволяют судить о концентрации активных частиц в газовой фазе по величинам изменения электропроводности « σ ». Рассмотрим и получим эти выражения для адсорбции акцепторов на полупроводниковом адсорбенте «n-типа» проводимости (например, адсорбция кислорода на пленке оксида цинка).

Представим себе акт хемосорбции в заряженной форме в виде последовательности двух процессов:

1) физически адсорбированные частицы A_f , взаимодействуя с центрами адсорбции M_s , переходят в хемосорбированное состояние $A_m s$ по реакции:



2) некая часть образовавшихся поверхностных комплексов $A_m s$, характеризующихся определенным энергетическим уровнем, расположенным в запрещенной зоне полупроводника, захватывает электроны проводимости, концентрация которых в рассматриваемых несобственных широкозонных адсорбентах - $[e^-]$, определяется концентрацией легирующей донорной примеси $[Z]$ (квадратные скобки означают соответствующие концентрации). Возникающий на поверхности заряд экранируется и компенсируется положительным зарядом ОПЗ (область пространственного заряда), создаваемым ионизированными донорами (в случае ZnO зарядами ионов сверхстехиометрического атома цинка). Таким образом, протекание процесса хемосорбции в заряженной форме, сопровождающегося созданием приповерхностного загиба зон, т.е. ОПЗ, что эквивалентно протеканию реакции

$$AMs + e + Z^+ = (Z^+ \dots As^-) \quad (2),$$

где Z^+ - ионизированные доноры электронов, расположенные в ОПЗ, т.е. от поверхности до глубин порядка L_d (Дебаевская длина экранирования электрона). При установлении равновесия, соответствующему данному значению $[AMs]$, а стало быть и концентрации A_f , исходя из закона действующих масс для реакции (2) получаем

$$[(Z^+ \dots As^-)] / [AMs] * [e] * [Z^+] = K \quad (3),$$

где в числителе дроби - концентрация “квазикомплексов”, образованных заряженными и хемосорбированными частицами и экранирующими донорами.

Как было показано в теоретических работах, концентрация электронов в мостике, соединяющем отдельные кристаллиты, происходящее при адсорбции, однозначно определяется концентрацией хемосорбированных в заряженной форме частиц $[As^-]$, т.е. справедливо равенство:

$$[As^-] = [(Z^+ \dots As^-)] = [e]_o - [e] \quad (4),$$

где $[e]_o$ - концентрация свободных электронов до адсорбции. Откуда, учитывая равенство $[e] = [Z^+]$ и исходя из уравнения (2.2.3), получаем:

$$([e]_o - [e]) / [e]^2 [Ams] = K \quad (5),$$

Считая, что изменение проводимости обусловлено в основном изменением концентрации электронов проводимости, получаем

$$(\sigma/\sigma)^2 - 1 = K \sigma [AMs] \quad (6).$$

Для линейной области адсорбции (т.е. для области Генри) справедливо равенство $[AMs] = \Gamma P_A$, и уравнение (6) принимает вид:

$$(\sigma/\sigma)^2 - 1 = \text{const } P_a \quad (7),$$

При условии $\sigma_o \gg \sigma$, т.е. в случае значительных изменений проводимости, из (7) следует

$$\sigma \sim (P_a)^{-1/2} \quad (8),$$

в противном случае - малых изменений проводимости, получаем

$$\Delta \sigma = \sigma_o - \sigma \sim P_a \quad (9).$$

Полученные формулы (8) и (9) достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

При исследовании температурных характеристик полупроводниковых датчиков, изготовленных из оксидов металлов методом магнетронного напыления и легированных различными благородными металлами (платина, золото, палладий) нами было обнаружено несколько новых эффектов. Так оказалось, что при легировании образцов оксидов металлов благородными металлами удается найти, например, оптимальную чувствительность полупроводникового датчика к адсорбции озона не только по

температуре поверхности образца, но и по концентрации легирующей добавки. Нами были исследованы несколько образцов, легированных Pt, Au, Pd и Ag. В диапазоне легирующей добавки Pd от 1 до 3 атомных процентов имеет место существенное увеличение чувствительности (в десятки раз) пленок CuO к адсорбции на их поверхности молекул озона в области концентраций от 0 до 500 мкг/м^3 , однако оказалось, что легированные образцы оксидов металлов имеют достаточно большие величины характеристических времен отклика датчика на концентрационное воздействие (в данном случае речь идет об адсорбции озона). Так оказалось, что эти величины τ для достижения 90 % отклика сигнала на ступенчатое концентрационное воздействие составляют значения порядка 60-90 секунд. Однако, дальнейшие исследования температурных откликов детекторов озона показали, что при работе сенсора в режиме температурной модуляции сигнала (рис.17) эти времена могут быть существенно уменьшены до 20 – 30 секунд. На рис.17 в диапазоне концентраций озона от 0 до 500 мкг/м^3 показана долговременная стабильность работы такого рода детектора в режиме температурной модуляции полезного сигнала. На рис.18 приведена экспериментально полученная зависимость величины сигнала, полученного с детектора, работающего в режиме температурной модуляции в первичном варианте полупроводникового газоанализатора озона.

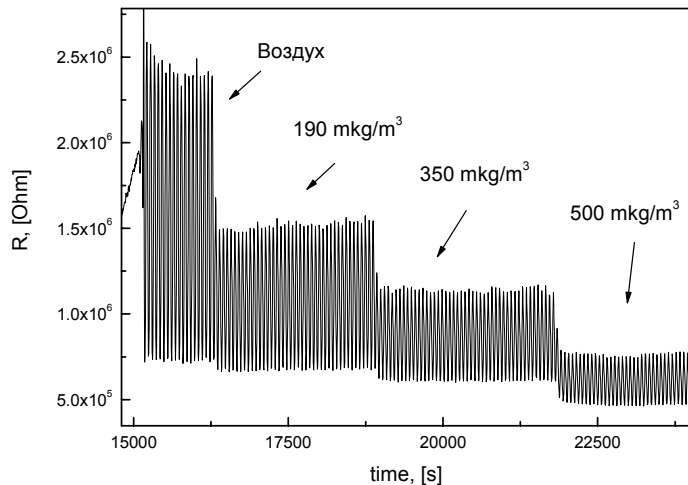


Рис. 17. Калибровочная характеристика полупроводникового детектора, работающего в режиме температурной модуляции сигнала.

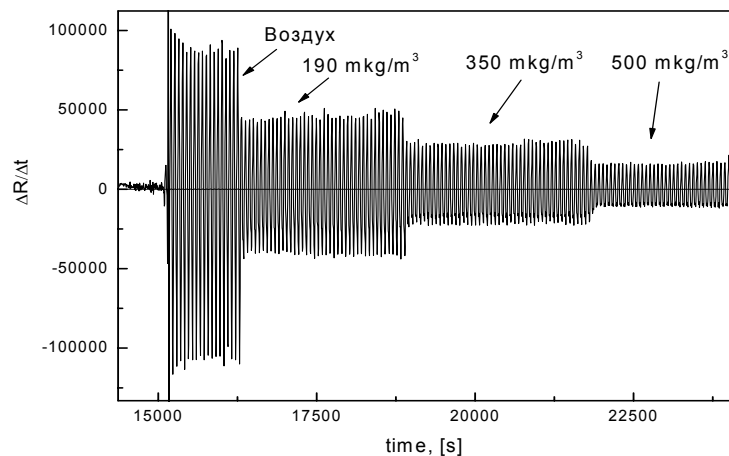


Рис.18 Полезный сигнал полупроводникового датчика, работающего в режиме температурной модуляции сигнала в лабораторном варианте полупроводникового газоанализатора озона.

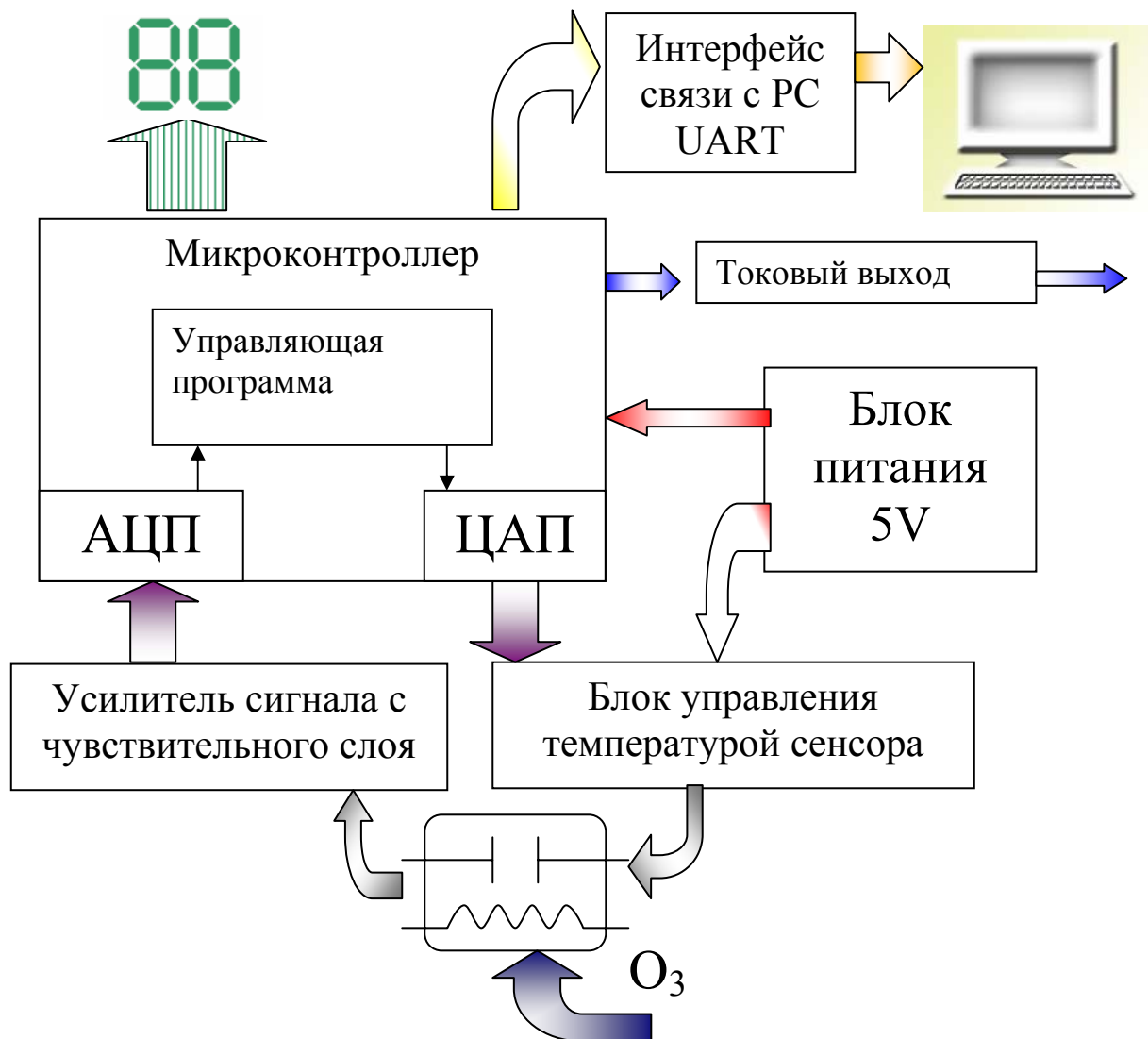


Рис.19. Блок-схема СИ, построенного с использованием полупроводникового металлооксидного пленочного датчика озона с модуляцией по температуре.

На рисунке 19 приведена блок-схема первичного измерительного преобразователя со встроенной функцией модуляции сигнала для применения в составе СИ озона.

Выводы:

Экспериментально выявлен факт обеспечения долговременной стабилизации чувствительности работы полупроводниковых датчиков к озону в режиме температурной модуляции.

Заключение.

Анализ методов измерения микроконцентрации озона в газовой фазе позволяет интерпретировать эквивалентные СИ, как основные, при решении большинства задач рутинного характера в промышленности и экологии в РФ. Исследование механизма химических реакций, протекающих в реакторе хемиллюминесцентного анализатора, позволяет разрабатывать более совершенные по селективности к измеряемому озону и быстрдействию композиты, приближая эксплуатационные параметры приборы этого типа к качеству Референтных СИ. Референтные СИ обладают наилучшими метрологическими характеристиками и должны быть использованы, как образцовые средства в лабораториях в отсутствии антропогенных загрязнителей. Дальнейшее совершенствование референтных СИ может быть осуществлено при использовании ОКГ с ячейкой удвоения частоты, как источника УФ излучения. При решении задач технологического контроля процессов в промышленности, однолучевые УФ фотометры представляются более предпочтительными.

Литература

1. Перов С.П., Хргиан А.Х. //Современные проблемы атмосферного озона, -Л., Изд-во Гидрометеоздат, 1980, -287 с.
2. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. //Физическая химия озона, -М: Изд-во МГУ, 1998.- 480 с.
3. Viallon J. , //Towards a UV laser based primary photometer at the BIRM , Trans. Workshop 7-8 April 2005, BIRM, CCQM-P28: An international comparison of ground-level ozone reference standards.