

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.510.541.182.183.546.134

Л.А. Обвинцева¹, Ф.Х. Чибирова¹, А.К. Аветисов¹,
Н.Ф. Еланский², А.И. Скороход², Р.Ф. Шумский²

Возможности полупроводникового озонометра для мониторинга озона в атмосфере

¹ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,

² Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, г. Москва

Поступила в редакцию 21.07.2005 г.

Разработан макет озонометра на основе полупроводникового сенсора с чувствительностью к озону менее 0,2 ppb. Прибор проходил натурные испытания в составе автоматизированного измерительного газового комплекса Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН весной и летом 2002 и 2004 гг. Приведены результаты синхронных измерений концентрации озона в приземном слое атмосферы анализатором озона DASIBI 1008 АН, основанном на методе ультрафиолетовой фотометрии, и полупроводниковым озонометром. Полученные результаты показали, что новый прибор отслеживает суточную изменчивость концентрации озона синхронно с DASIBI 1008 АН.

Перспективными приборами для измерения концентрации малых газовых примесей атмосферы являются газоанализаторы на основе полупроводниковых сенсоров (ППС). Их достоинства — высокая чувствительность, быстродействие, малые размеры, низкая стоимость [1, 2]. Такого рода приборы могут найти широкое применение для мониторинга природной среды, включая зондирование атмосферы с подвижных платформ (аэростаты, самолеты, автомобильные и железнодорожные лаборатории), определения турбулентных потоков примесей в атмосфере, измерения скорости их сухого осаждения на земной поверхности.

В данной статье приведены результаты работы макета полупроводникового озонометра в режиме натурных измерений озона в приземном слое атмосферы. Прибор проходил натурные испытания в составе автоматизированного газоизмерительного комплекса Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН [3] весной и летом 2002 г. на территории метеорологической обсерватории Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Аппаратура и методика измерений

Полупроводниковый озонометр изготовлен в виде портативного прибора, основными элементами которого являются полупроводниковый сенсор, расположенный во фторопластовом колпачке объемом 1,5 см³, и электронная плата, обеспечивающая стабилизацию температуры сенсора, измерение, усиление и передачу аналогового сигнала. Сенсор представляет собой подложку 3×3 мм из изолирующего материала, на которую нанесены нагреватель, термометр, контактные площадки и чувствительный слой — пленка полупроводникового оксида металла.

В качестве материалов чувствительного слоя использовались оксид цинка или оксид индия, модифицированный оксидом железа.

Физической характеристикой сенсора, зависящей от концентрации озона, является электропроводность чувствительного слоя. Выходной аналоговый сигнал сенсора снимается по напряжению и через интерфейсную плату Lcard-154 записывается в компьютер с частотой 0,1–1 Гц. Для измерения содержания озона проводится аспирация исследуемого воздуха через сенсор со скоростью 0,4 л/мин. Полупроводниковый озонометр прошел лабораторные испытания с генератором озона I разряда ГС-024-1 фирмы «ОПТЕК». Были тестированы три образца полупроводниковых сенсоров: 1-й — с чувствительным слоем ZnO, 2-й и 3-й — с чувствительным слоем одного химического состава In₂O₃ (3% Fe₂O₃), отличающиеся методикой приготовления. Образцы тестировали в потоке озono-воздушной смеси при концентрациях озона 15–80 ppb. Нулевой уровень сигналов сенсоров определялся в потоке «нуль-газа» (содержание озона менее 0,0003 мг/м³), создаваемого генератором ГС-024-1.

С марта по август 2002 г. были проведены четыре серии измерений продолжительностью от 2 до 4 нед с последовательной заменой сенсоров 1, 2 и 3 в полупроводниковом озонометре. Измерения атмосферного озона тестируемым прибором проводили синхронно с газоанализатором DASIBI 1008 АН, являющимся базовым озонометрическим прибором измерительного комплекса ИФА им. А.М. Обухова. В свою очередь газоанализатор был прокалирован по международному стандарту «ENV O₃-41M» № 1298 в июле 2002 г. Эта калибровка, так же как предыдущие и последующие, показывает высокую точность и стабильность работы газоанализатора DASIBI 1008 АН.

Измерительные приборы были расположены в помещении экологической лаборатории метеонаблюдений МГУ. Забор анализируемого воздуха проводился на высоте 4 м над уровнем земли через фторопластовые трубки. Для каждого прибора использовался свой компрессор. Длина трубок газовых линий составляла 500 см, диаметр трубок 0,4 см. Расход воздуха DASIBI 1008 АН – 2 л/мин, для полупроводникового озонометра – 0,4 л/мин. Приборы присоединялись к двум каналам интерфейсной платы. Измерения проводились симбатно с частотой 0,1 Гц и заносились в компьютерную базу данных.

Результаты и их обсуждение

Лабораторные испытания полупроводникового озонометра

Лабораторная методика тестирования озонометра предполагает установление вида кинетической кривой сигнала сенсора при изменении содержания озона в воздухе, градуирование озонометра по величине стационарного сигнала сенсора U_{∞} , соответствующего установившейся концентрации озона, оценку чувствительности и точности измерений на стационарном уровне сигнала.

Характер сигнала полупроводникового озонометра в присутствии озона

Присутствие в воздухе озона уменьшает электропроводность сенсоров с чувствительным слоем на основе полупроводников n -типа ZnO и In_2O_3 , что соответствует увеличению выходного аналогового сигнала сенсора.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сигнала полупроводникового озонометра, полученные при экспозиции сенсора 2 в потоке озono-воздушной смеси.

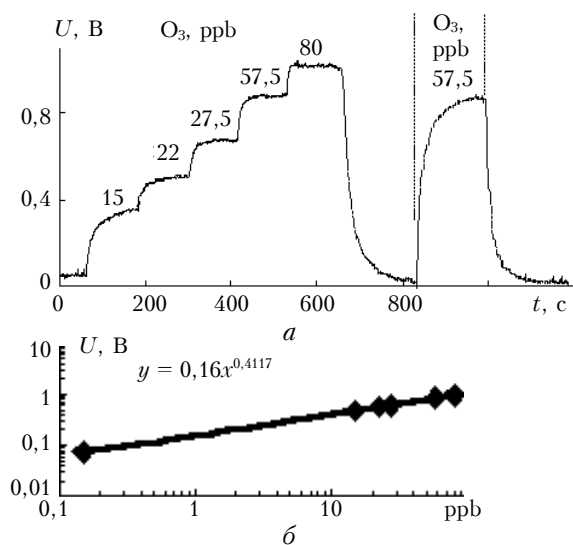


Рис. 1. Лабораторные испытания полупроводникового озонометра: *a* – сигнал сенсора 2 при последовательном увеличении содержания озона в анализируемом воздухе, частота измерений 1 Гц; *б* – градуировочная зависимость стационарного сигнала сенсора 2

Первая и последняя ступеньки кинетических кривых соответствуют «нуль-газу». Высокая скорость прямого и обратного сигналов полупроводникового озонометра, полная обратимость сигнала и стабильный стационарный уровень свидетельствуют о возможности работы прибора как в стационарном, так и в кинетическом режимах регистрации озона [1].

Для измерений в среде с меняющейся концентрацией озона интерес представляет кинетический режим работы озонометра. Однако на данном этапе работы точное градуирование полупроводникового озонометра можно выполнить только для стационарного режима регистрации озона. Градуирование прибора в кинетическом режиме требует методики, обеспечивающей в модельном эксперименте контролируемое и более быстрое, чем отклик сенсора, изменение содержания озона вблизи поверхности сенсора, исключая размытие газовой пробы в воздушном потоке и гибель озона на стенках установки и коммуникаций.

Градуирование полупроводникового озонометра

Зависимость стационарного сигнала сенсора U_{∞} от концентрации примеси в газовых средах часто описывают степенной функцией вида

$$U_{\infty} = Kc^x, \quad (1)$$

где c – концентрация примеси, ppb; x – показатель степени, зависящий от типа сенсора и газовой примеси; K – постоянная, характеризующая чувствительность сенсора и величину усиления аналогового сигнала. Для сенсора 1 значение параметра x равно 1,12, для сенсоров 2 и 3 соответственно 0,41 и 1,9.

Возможность создавать сенсоры с разным видом градуировочной зависимости расширяет перспективы их применения при решении различных задач. Близкая к линейной градуировочная зависимость сенсора 1 имеет очевидные преимущества при визуализации и обработке результатов измерений. Малый по величине показатель степени x означает слабую зависимость сигнала сенсора 2 от концентрации. Если такой сенсор обладает высокой чувствительностью, то она сохраняется и при низких концентрациях озона. При большом значении x сенсор 3 может оказаться полезным для измерения малых флуктуаций, например пульсаций атмосферного озона, на фоне больших концентраций озона.

Сделаем оценку чувствительности полупроводникового озонометра. Содержание озона в «нуль-газе» составляет около 0,15 ppb. Этой концентрации соответствует нулевой уровень сигнала сенсора 0,073 В (рис. 1). Фоновый шум полупроводникового озонометра составляет 15 мВ. Используя параметры уравнения (1) для сенсора 2, получим, что отношение сигнал/шум для стационарного уровня сигнала становится равным 1 при 0,25 ppb и 2 при 0,35 ppb соответственно. Следовательно, предельно низкая концентрация озона, которая может быть измерена тестируемым прибором, оценивается на уровне 0,2 ppb. Относительная ошибка измерения

озона на стационарном уровне сигнала составляет 5–8% (см. рис. 1).

Натурные испытания полупроводникового озонметра

На рис. 2, 3 приведены примеры регистрации концентрации озона в приземном слое атмосферы, выполненные газоанализатором DASIBI 1008 АН и тестируемым полупроводниковым озонметром.

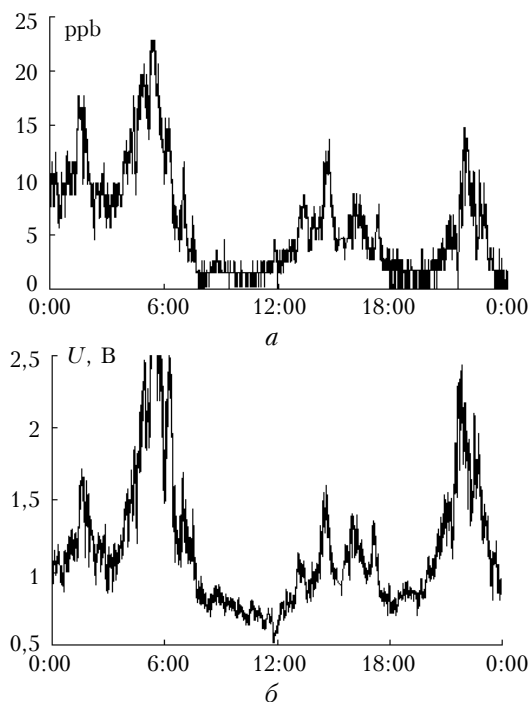


Рис. 2. Суточный ход концентрации озона 17.04.02, измеренный: *a* – газоанализатором DASIBI 1008 АН, *б* – полупроводниковым озонметром (сенсор 1). Частота измерений 0,1 Гц

Показания газоанализатора представлены в единицах ppb (млрд^{-1} по объему). Сигнал полупроводникового озонметра выражен в вольтах. Из сопоставления результатов измерений, в том числе приведенных на рис. 2, 3, получено, что, во-первых, сигнал полупроводникового озонметра повторяет временную изменчивость концентрации озона, измеренную DASIBI 1008 АН.

Во-вторых, он демонстрирует высокую чувствительность и высокое временное разрешение полупроводниковых сенсоров, а именно: все тестируемые образцы сенсоров отслеживают вариации атмосферного озона менее 1 ppb. Например, на рис. 3, *a* видна дискретная картина концентрационного спектра озона, ограниченная величиной 1 ppb, в то время как на рис. 3, *б* полупроводниковый озонметр дает непрерывный переменный сигнал и в этом диапазоне концентраций. Отметим, что временные характеристики газоанализатора DASIBI 100 АН ограничены частотой измерения 0,1 Гц, его нижняя граница измерения озона составляет 1 ppb.

Проведенные натурные испытания показали, что полупроводниковый озонметр соответствует требо-

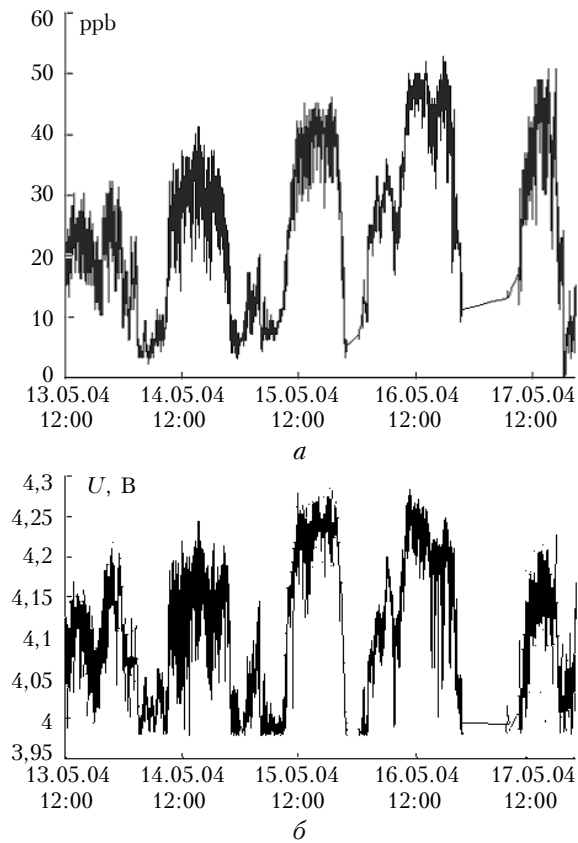


Рис. 3. Суточный ход концентрации озона, измеренный: *a* – газоанализатором «DASIBI 1008 АН», *б* – полупроводниковым озонметром. Усреднение 1 мин

ваниям работы в условиях длительных мониторинговых измерений. Он может быть адаптирован в автоматизированный измерительный комплекс, обладает приемлемой чувствительностью в отношении измерения атмосферного озона и более высокими частотными характеристиками, чем серийные фотометрические и хемилюминисцентные газоанализаторы ведущих отечественных и зарубежных производителей. Эти преимущества позволяют использовать полупроводниковые озонметры для решения научных задач, например для измерения быстрых мелкокомасштабных пульсаций озона в приземной атмосфере с целью получения оценок гетерогенного стока озона на аэрозолях, турбулентных потоков озона и скорости сухого осаждения на подстилающей поверхности [3–5]. До сих пор исследование кратковременных изменений концентраций озона, вызванных турбулентными вихрями и гетерогенными процессами, было весьма затруднительно из-за практического отсутствия натурных измерений. Вопрос влияния метеопараметров на характеристики полупроводникового озонметра должен стать предметом дальнейших исследований, однако результаты проведенных испытаний дают основание полагать, что принципиальных ограничений на использование прибора при высоких и низких температурах и переменной влажности атмосферного воздуха нет. При проведении натурных испытаний проявились очевидные удобства технической эксплуатации полупроводникового

озонметра, такие как простая регенерация сенсора, возможность его быстрой замены в условиях работающего комплекса, возможность длительного хранения сенсоров и перерыва в их использовании, малые размеры прибора.

Проведенные испытания полупроводникового озонметра выявили ряд технических и методических проблем. Например, сложной задачей является определение постоянной времени полупроводникового сенсора, так как измеряемая в лабораторных условиях величина является интегральной характеристикой всего прибора и изменений параметров анализируемой среды, происходящих во время измерений, включая стабильность генерации озона, влияние подводящих коммуникаций и др. Другой проблемой, связанной с первой, является градуировка сенсора в условиях быстро меняющейся концентрации озона и получение концентрационного спектра озона из динамического сигнала сенсора. По всей видимости, путем повышения чувствительности озонметра и точности проведения измерений можно добиться снижения фонового уровня шума прибора.

Работа частично финансируется РФФИ, гранты № 05-05-64895, 03-05-20001.

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
2. Обвинцева Л.А., Гутман Э.Е., Губанова Д.П. Применение полупроводникового метода для исследования фотохимических реакций с участием хлора и его кислородных соединений // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 1. С. 86–90.
3. Elansky N.F., Markova N.A., Belikov I.B., Oberlander E.A. Transcontinental Observations of Surface Ozone Concentration in the TROICA Experiments: 1. Space and Time Variability // Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. 2001. V. 37. Suppl. 1. P. S24–S38.
4. Obvintseva L.A., Chibirova F.Kh., Kazakov S.A., Avetisov A.K. Semiconductor sensors application for definition of factor of ozone heterogeneous destruction on Teflon surface // Sensors. 2003. N 3. P. 504–508.
5. Еланский Н.Ф., Копров Б.М., Соколов Д.Ю., Тиме Н.С. Турбулентный поток озона над степью // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 1995. Т. 31. № 1. С. 109–114.

L.A. Obvintseva, F.Kh. Chibirova, A.K. Avetisov, N.F. Elansky, A.I. Skorochod, R.F. Shumskii. Capability of the semiconductor ozonemeter in monitoring ozone in the atmosphere.

A model of ozonemeter based on the semiconductor sensor with ozone sensitivity no more than 0,2 ppb has been developed. The device was included in the automated measuring gas complex of Obukhov Institute of Atmospheric Physics and was tested in March–June, 2002, 2004. The paper presents the results of synchronous measurements of the ozone concentration in the atmospheric boundary layer by the DASIBI 10008 AH ozone analyzer based on the ultraviolet photometry method and semiconductor ozonemeter. The obtained results indicate that the new device is capable of registering the daily variation of the ozone concentration synchronously with the DASIBI 1008 AH.