

Газовые сенсоры для измерений концентрации вредных веществ: особенности применения

Владислав Михайлович Тележко¹, Михаил Владимирович Тютчев^{2✉}, Мария Валериевна Аверьянова³, Александр Дмитриевич Паранин⁴, Евгений Владимирович Хойна⁵

1, 2, 3, 4, 5 ООО «Информаналитика», Санкт-Петербург, Россия, ¹telezhko@mail.ru, ²tyutchevmv48@mail.ru✉, ⁴paranin@yandex.ru, ⁵ortes@list.ru

Аннотация. Рассмотрены основные достоинства и недостатки газовых сенсоров, используемых при измерениях содержания ряда вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Перечислены основные стандарты и нормативные документы, устанавливающие требования к средствам измерений содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Описана экспериментальная установка для исследования характеристик амперометрических сенсоров, методика проведения и результаты эксперимента. Представлены результаты сравнительного анализа характеристик амперометрических сенсоров вредных газов, выпускаемых различными производителями. Даны рекомендации по практическому использованию полученных данных при разработке средств измерений содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны, соответствующих требованиям отечественных нормативных документов.

Ключевые слова: амперометрический сенсор, вредное вещество, токсичный газ, предельно допустимая концентрация, газоанализатор

Для цитирования: Тележко В. М., Тютчев М. В., Аверьянова М. В., Паранин А. Д., Хойна Е. В. Газовые сенсоры для измерений концентрации вредных веществ: особенности применения // Измерительная техника. 2021. № 10. С. 65–71. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-10-65-71>

Gas sensors for measurement of the concentration toxic substances: peculiarities of the use

Vladislav M. Telezhko¹, Mikhail V. Tyutchev^{2✉}, Marija V. Averianova³, Alexandr D. Paraniin⁴, Evgeniy V. Khoina⁵

1, 2, 3, 4, 5 Informanalytica, Ltd, St. Petersburg, Russia, ¹telezhko@mail.ru, ²tyutchevmv48@mail.ru✉, ⁴paranin@yandex.ru, ⁵ortes@list.ru

Abstract. The advantages and disadvantages of the gas sensors for measurement of content of the toxic substances in a working zone are reviewed. The main standards and normative documents setting the requirements for instrument for measuring of content of the harmful substances in a working zone air are considered. Experimental setup for research of the amperometric sensors characteristics, measurement procedure and experimental results are described. Comparative analysis of the characteristics of sensors produced by various manufacturers are presented. Recommendations are given on the practical use of the obtained data for development of the measuring instruments satisfying the requirements of the domestic regulations.

Keywords: amperometric sensor, harmful substance, toxic gas, gas analyzer, threshold limiting value

Введение. В мире уделяется большое внимание соблюдению гигиенических норм содержания вредных веществ и, в частности, вредных газов (ВГ) в воздухе рабочей зоны. Растёт производство и постоянно улучшаются технические характеристики газовых сенсоров и газоанализаторов для измерения содержания ВГ. Требования к метрологическому обеспечению таких измерений основаны на гигиенических нормативах, которые в разных странах могут значительно различаться. В РФ содержание вредных веществ в воздухе принято выражать в единицах массовой концентрации (миллиграммах, делённых на кубические метры). В ряде других стран (Германия, Великобритания, США и др.), как правило, содержание выражается в объёмных долях (миллионных долях в минус первой степени, ppm). Пересчёт между

перечисленными выше единицами измерений содержания проводится с учётом температуры и давления среды.

В настоящее время большинство газоанализаторов, измеряющих концентрацию ВГ в воздухе рабочей зоны, оснащено электрохимическими амперометрическими сенсорами (АС) [1, 2]. По сравнению с активно разрабатываемыми в настоящее время полупроводниковыми газовыми сенсорами [3], АС имеют линейную зависимость выходного сигнала от концентрации газа в широком диапазоне её измерения, более высокую селективность по отношению к мешающим газам, практически не потребляют энергии, устойчивы к изменению влажности окружающего воздуха, не требуют нагрева (полупроводниковые сенсоры требуют нагрева до температуры 200–450 °С), а также длительной тренировки

сенсора при подключении его к источнику питания. Уникальные характеристики АС позволяют использовать их для измерения малых концентраций (0,01–10 ppm) при диагностике некоторых заболеваний [4, 5] и анализе атмосферного воздуха жилой среды [6]. В последнее время большие успехи достигнуты в разработке миниатюрных АС с использованием технологий микроэлектроники [7]. Однако АС зарубежного производства, как правило, не адаптированы для измерения концентраций ВГ на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК) в воздухе рабочей зоны, принятых в РФ. Во-первых, нормативные значения ПДК некоторых ВГ в РФ значительно ниже, чем в большинстве других стран, поэтому зарубежные сенсоры для измерения концентраций таких ВГ имеют недостаточно высокое разрешение и избыточно большой диапазон измерения концентраций. Во-вторых, зарубежные сенсоры ВГ остронаправленного действия (класс «О» согласно ГОСТ 12.1005-88 «Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны») часто не удовлетворяют требованиям отечественных ГОСТ 12.1.005-88 и

ГОСТ 13320-81 «Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические условия» к быстродействию $t_{0,9}$ газоанализатора ($t_{0,9} \leq 30$ с) а следовательно, и сенсора, являющегося первичным преобразователем концентрации газа в измеряемый сигнал. Кроме того, зарубежные серийные АС рассчитаны, в основном, на работу при температуре не ниже -20 °С, что для большого числа российских регионов, согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды», является неприемлемым. И, наконец, отсутствуют зарубежные АС, работающие в условиях повышенной относительной влажности RH воздуха вплоть до $RH=100$ %. В России, кроме ООО «Информаналитика», АС ВГ изготавливают на предприятиях ОАО «Аналитприбор», ООО «Росен». На предприятии ОАО «Аналитприбор» для некоторых ВГ производят газоанализаторы с АС – электрохимическими ячейками, интегрированными в эти приборы. Информация о технических характеристиках электрохимических ячеек как самостоятельных АС в известной авторам настоящей статьи литературе отсутствует. Появившийся недавно производитель сенсоров ООО «Росен» предлагает для российских потребителей сенсоры, предназначенные для измерения содержания пока ограниченного числа ВГ и работающие в ограниченном диапазоне влажности воздуха (30–95 %).

Цель настоящей работы – экспериментально исследовать характеристики АС ВГ, разработанных ООО «Информаналитика», сравнить их с характеристиками существующих сенсоров и дать рекомендации по практическому использованию полученных данных при разработке средств измерений содержания ВГ в воздухе рабочей зоны (газоанализаторов), соответствующих требованиям отечественных нормативных документов.

Принцип работы и основные характеристики АС ВГ.

АС представляет собой электрохимическую ячейку [1], в которой при поступлении анализируемой газовой смеси на индикаторный электрод генерируется электрический ток $I = I_p + I_{\phi}$ между индикаторным и вспомогательным электродами, где I_p – ток, обусловленный реакцией (изменением концентрации) анализируемого газа; I_{ϕ} – фоновый ток сенсора. При поступлении исследуемого газа на индикаторный электрод концентрация газа C связана с I_p выражением $C = I_p / K$, где K – чувствительность сенсора. Для поддержания в процессе работы постоянного электрохимического потенциала индикаторного электрода в сенсор часто встраивают третий, референсный электрод (ЗЕ-сенсор), при этом АС включают в схему потенциостата. Электрическая схема потенциостата, применяемая для трёхэлектродного сенсора с индикаторным s -, референсным r - и вспомогательным c -электродами, приведена на рис. 1. Измерительный электрод соединён с инвертирующим входом операционного усилителя, который служит для преобразования тока в напряжение. Референсный электрод с использованием другого операционного усилителя задаёт потенциал s -электрода,

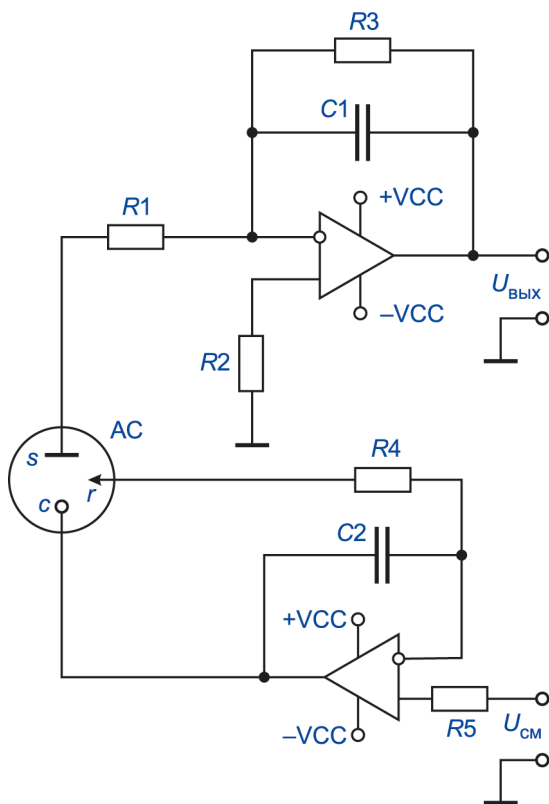


Рис. 1. Принципиальная схема потенциостата для трёхэлектродного сенсора:

АС – сенсор с индикаторным s -, референсным r - и вспомогательным c -электродами; сопротивления $R_1, R_2 = 10 \dots 100$ Ом; $R_4, R_5 = 10$ кОм; $U_{\text{Вых}} = I_{\text{АС}} R_3$; $U_{\text{СМ}} = 0$

Fig. 1. Schematic diagram of the electronic circuit for 3-electrodes sensor:

S – sensor; s – working electrode; r – reference electrode; c – counter electrode; resistors $R_1, R_2 = 10 \dots 100$ Ом; $R_4, R_5 = 10$ кОм; $U_{\text{out}} = I_s R_3$ $U_{\text{offset}} = 0$

а также позволяет смещать его потенциал на $U_{\text{см}}$ для некоторых видов сенсоров.

Большинство АС ВГ содержат водный электролит, который находится в термодинамическом равновесии с влагой окружающего воздуха. АС с электролитами на основе полимеров и органических ионных жидкостей [8, 9] пока не нашли широкого применения. Большинство серийных АС зарубежных производителей гарантированно работают, когда относительная влажность окружающего воздуха находится в диапазоне $RH=15-90\%$ (City Technology Ltd. Industrial safety. Sensor selector. Data sheets: [сайт]. URL: <https://www.citytech.com/en-gb/>; Alphasense Ltd. Data sheets: [сайт]. URL: <https://www.alphasense.com/index.php/safety/product/>; Membrapor AG. Products. Specification sheets: [сайт]. URL: <https://www.membrapor.ch/products/>; Winsen Electronic Technology Co. Ltd. Data sheets: [сайт]. URL: <https://www.winsen-sensor.com/sensors/toxic-gas-sensors/>) при температуре окружающей среды $T_{\text{в}}=-20...+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поскольку ПДК большинства ВГ довольно низкая и при измерении концентрации необходимо соблюдать требование $t_{0,9} \leq 30\text{ с}$, то основными характеристиками АС, определяющими возможность их использования в газоанализаторах ВГ, являются разрешение R , чувствительность K и быстродействие $t_{0,9}$. Селективность АС и проблема проведения измерений при недостаточной селективности составляют предмет отдельного рассмотрения и выходят за пределы настоящей статьи.

Разрешение сенсора равно среднеквадратичному значению шумового тока $I_{\text{ш}}$ сенсора, выраженному в единицах массовой концентрации или объёмных долях: $R=I_{\text{ш}}/K$. Уменьшение $I_{\text{ш}}$ путём применения в газоанализаторе методов усреднения шумового сигнала повышает разрешение прибора, однако при этом увеличивает $t_{0,9}$, которое для газоанализаторов ВГ класса «О» (ВГ остронаправленного действия) не может превышать 30 с, что уже сопоставимо с $t_{0,9}$ лучших современных сенсоров указанных ВГ. При отсутствии в газоанализаторе усреднения шумового тока разрешение сенсора непосредственно определяет пределы допускаемой погрешности прибора, т. е. значение R не может превышать пределов допускаемой абсолютной погрешности A_{max} газоанализатора в точке, соответствующей значению ПДК:

$$A_{\text{max}} = b_m \text{ПДК}, \quad (1)$$

где $b_m = \pm 0,25$ для веществ с ПДК $\geq 1\text{ мг/м}^3$, допускается $b_m = \pm 0,5$ для веществ с ПДК $< 1\text{ мг/м}^3$ (см. ГОСТ 12.1.005-88).

Поскольку максимально допустимое значение разрешения $R_{\text{max}} = A_{\text{max}}$, то максимально допустимые в РФ разрешения можно определить по формуле

$$R_{\text{max}} = (I_{\text{ш}}/K)_{\text{max}} = b_m \text{ПДК}. \quad (2)$$

Значения ПДК (в единицах массовой концентрации) вредных веществ в воздухе рабочей зоны указаны в отечественных нормативных документах СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или)

безвредности для человека факторов среды обитания» и ГОСТ 12.1.005-88. Принятые в других странах предельно допустимые концентрации $C_{\text{пд}}$ регламентируются зарубежными нормативными документами и заносятся в постоянно обновляемый международный банк данных $C_{\text{пд}}$ (GESTIS International Limit Values for chemical agents, OELs: [сайт]. URL: <https://limitvalue.ifa.dguv.de/WebForm>).

В табл. 1 приведены нормы предельно допустимой концентрации вредных газов, принятые в Германии (AGS), США (OSHA), Великобритании (WEL), Китайской Народной Республике (КНР) и России, а также отношение $\eta = C_{\text{пд}}/\text{ПДК}$; полужирным шрифтом отмечены значения ПДК ВГ для АС остронаправленного действия; знак * означает, что значение применяется при пребывании персонала в рабочей зоне в течение времени, меньшего чем восьмичасовой рабочий день. Из табл. 1 следует, что $C_{\text{пд}}$ достаточно часто превышает значение ПДК ($\eta > 1$), причём эти отличия наиболее заметны для газов с ПДК $< 1\text{ ppm}$. Поэтому в соответствии с условием (2) в России могут использоваться только сенсоры с достаточно малыми значениями R_{max} и $(I_{\text{ш}}/K)_{\text{max}}$.

Экспериментальная установка и исследование характеристик сенсоров. Использованная типичная для исследования АС установка (рис. 2) содержит сенсор 2, установленный в адаптер 1, в который подаётся смесь воздуха с исследуемым газом от генератора поверочных газовых смесей (ПГС) 6, потенциостат 3 и аналогово-цифровой преобразователь АЦП 4. Сигнал АЦП регистрируется с помощью персонального компьютера 5 на электронном самописце в виде зависимости $I_p(t)$. Временное разрешение регистрирующей системы не превышает 0,1 с; среднеквадратичное значение шумового тока $I_{\text{ш}}$ (регистрируется на экране самописца) составляет 40–50 нА. В качестве генераторов ПГС служат поверочные средства 1-го разряда – разработанные и серийно выпускаемые ООО «Информаналитика» генераторы «ИНФАН ЭХГР» (для ПГС газов Cl_2 , HF, HCN), «ИНФАН ГР» (для ПГС газов CO, H_2S , SO_2 , NH_3), «ИНФАН ФХГ-НCl», которые позволяют получать газозоудную смесь с заданным

Таблица 1

Принятые в различных странах нормы ПДК, ppm (мг/м³), ВГ и отношение η значений ПДК, принятых за рубежом и в РФ

ВГ	Германия	США	Великобритания	КНР	РФ	η
O ₃	–	0,1 (0,2)	0,2 (0,4)*	0,15(0,3)*	0,05 (0,1)	2–4
HCN	0,9 (1)	10 (11)	0,9 (1)	0,9(1)*	0,27 (0,3)	3–37
Cl ₂	0,5 (1,5)	1 (3)*	0,5 (1,5)*	0,34(1)*	0,34 (1)	1–3
HF	1 (0,83)	3(2,5)	1,8 (1,5)	2,4(2)*	0,6 (0,5)	1,7–5
NO ₂	0,5 (0,96)	5 (9)*	0,5 (0,96)	2,6 (5)	1 (2)	0,5–5
HCl	2 (3)	5 (7)*	1 (1,5)	5(7,5)*	3,3 (5)	0,3–1,2
CO	30 (35)	50(55)	20(23)	17(20)*	17 (20)	1–2,7
H ₂ S	5 (7,1)	20(28)*	5(7)	7(10)*	7 (10)	0,7–2,8
SO ₂	1 (2,5)	5 (13)	0,5 (1,3)	1,9 (5)	3,8 (10)	0,13–1
NH ₃	20 (14)	50 (35)	25 (18)	28 (20)	28 (20)	0,7–1,8

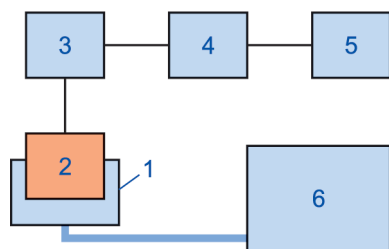


Рис. 2. Блок-схема испытательной установки:

1 – газовый адаптер; 2 – сенсор; 3 – потенциостат; 4 – аналого-цифровой преобразователь; 5 – персональный компьютер; 6 – генератор поверочных газовых смесей

Fig. 2. Block diagram of the experimental setup:

1 – gas adapter; 2 – sensor; 3 – potentiostat; 4 – analog to digital converter; 5 – personal computer; 6 – calibration gas generator

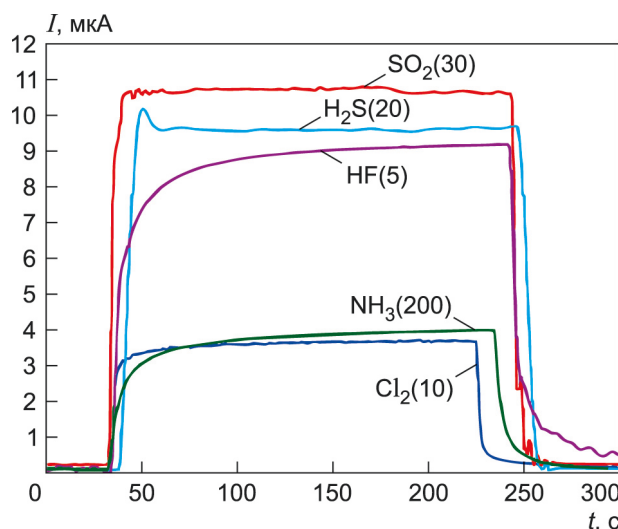

 Рис. 3. Переходные характеристики газовых сенсоров Cl_2 , NH_3 , HF , H_2S , SO_2 ; в скобках указаны концентрации газов в мг/м^3

 Fig. 3. Transient responses for gas sensors Cl_2 , NH_3 , HF , H_2S , SO_2 ; in brackets are mass concentrations of the gases in мг/м^3

содержанием ВГ с относительной погрешностью не более 7 % в диапазоне 0,2–20 ПДК. При исследовании сенсоров газов O_3 , NO_2 в качестве генераторов ПГС использовали генератор ГС-024-1 и генератор-разбавитель 667ГР-03М соответственно. По известному значению концентрации ВГ и измеренным значениям I_ϕ , I_ψ , $I_p(t)$ для каждого сенсора определяли значения K , R , $t_{0,9}$, вариацию, диапазон концентраций исследуемого газа с линейной зависимостью тока от концентрации, чувствительность к нецелевым газам (селективность), устойчивость к газовым перегрузкам. Кроме того, для группы сенсоров (10–12 штук) каждого типа проводили ресурсные испытания и исследовали зависимости тока сенсора от температуры окружающего воздуха $I_p(T_\text{в})$. Для исследования зависимости $I_p(T_\text{в})$ каждой ПГС газовый адаптер с сенсором устанавливали в термокамеру, температура в которой могла изменяться от -40 до $+50$ °C.

При разработке сенсоров, предназначенных для работы в условиях повышенной влажности, провели эксперимент.

Внутри корпуса сенсора рядом с входной частью был установлен миниатюрный нагреватель для уменьшения локального значения RH окружающего воздуха. Цель эксперимента состояла в определении оптимальной мощности нагрева $P_{\text{опт}}$, при которой, с одной стороны, нагрев сенсора не приводит к изменению его исследуемых характеристик, с другой стороны, локальное значение RH на входной мембране уменьшается до допустимого значения 85–90 % при $RH=100$ % анализируемой газовой смеси. Для определения $P_{\text{опт}}$ в сенсоре вместо входной мембраны был установлен миниатюрный цифровой датчик температуры и относительной влажности AM2302. Температура воздуха вблизи входа в сенсор и температура электрохимической ячейки внутри сенсора измерялись поверенными термодатчиками. Питание нагревателя сенсора осуществлялось с помощью блока питания напряжением 5 В. Сенсор помещался в герметичный эксикатор, наполненный для получения требуемого значения RH либо насыщенным раствором соответствующей соли, либо воды (для достижения $RH=100$ %).

Результаты исследования характеристик сенсоров.

Из выражения (2) следует, что для реализации малого разрешения сенсор должен быть высокочувствительным и использоваться в измерительной системе с низким уровнем шума. Несмотря на то, что у всех производителей АС измерительная система подобна приведённой на рис. 1, каждый производитель обычно рекомендует собственную измерительную систему для определения значений R или I_ψ . Для серийных АС основных производителей обычно $I_\psi=10\ldots 50$ нА.

Чувствительность K сенсора зависит от нескольких факторов. Повышение чувствительности только путём увеличения потока исследуемого газа, падающего на индикаторный электрод, может привести к нарушению диффузионно-лимитирующего режима работы АС, который является базисным принципом стабильной работы сенсора [2]. В отдельных случаях удаётся улучшить характеристики сенсора путём смещения потенциала рабочего электрода относительно потенциала сравнительного электрода на оптимальное для сенсора данного типа значение $U_{\text{см}}$, как показано в работе [10] на примере АС циановодорода. Однако применение указанного метода смещения требует непрерывного электропитания потенциостата, что не всегда удобно для АС в составе переносных газоанализаторов. Поэтому в настоящей работе повышение разрешения и быстродействия сенсора достигалось путём увеличения электрокаталитической активности (ЭА) электродов при $U_{\text{см}}=0$, а также введения в электролит химического соединения-посредника (медиатора) электрохимической реакции, который при воздействии на него исследуемого газа дополнительно увеличивает ток сенсора. Для повышения ЭА в качестве материала электродов подбирали наиболее эффективные электрокатализаторы, в том числе новые электродные материалы – углеродные нанотрубки и фуллерены. В сенсоре HCN для повышения ЭА индикаторного электрода (помимо использования более каталитически активного материала) увеличивали его потенциал до значения $U_{\text{см}}=200$ мВ [10]. Заметим, что при повышении ЭА индикаторного электрода,

Таблица 2

Характеристики АС ВГ зарубежных и российских производителей

ВГ	Тип АС (производитель)	$R_{\max}$, ppm	R , ppm	K , мкА/ppm	$t_{0,9}$, с, не более	$\Delta T_{\text{в}}$, °C
O_3	2E- O_3 (INF)	0,03	0,02	3,00–4,00	30	–40...+50
	OX-B431 (AS)	0,03	0,01	0,22–0,75	80	–30...+40
	O_3 /S-5-S (MP)	0,03	0,03	1,00–2,00	60	–40...+50
	ME3- O_3 (WIN)	0,03	0,20	0,45–0,75	120	–20...+50
	Sensoric O_3 3E1 (CT)	0,03	0,02	1,00–2,00	60	–20...+40
HCN	3E-HCN (INF)	0,13	0,05	2,00–2,50	25	–40...+50
	HCN-D4 (AS)	0,13	0,03	0,03–0,05	50	–30...+50
	HCN/S-100 (MP)	0,13	0,05	0,45–0,75	25	–20...+50
	4HN CiTiceL (CT)	0,13	0,50	0,08–0,12	200	–20...+50
Cl_2	2E- Cl_2 (INF)	0,09	0,08	0,80–1,00	30	–40...+50
	Cl_2 -D4 (AS)	0,09	0,10	0,15–0,35	35	–20...+50
	Cl_2 /S-20-S (MP)	0,09	0,05	0,65–1,15	60	–40...+50
	ME3- Cl_2 (WIN)	0,09	0,10	0,45–0,75	60	–20...+50
	4CL CiTiceL (CT)	0,09	0,10	0,45–0,75	60	–20...+50
HF	3E-HF-2T(5) (INF)	0,30	0,15	0,60–0,80	30	–40...+50
	HF/M-10 (MP)	0,30	0,10	0,07–0,15	60	–10...+50
	ME 3–HF (WIN)	0,30	0,10	0,25–0,55	90	–20...+50
	Sensoric HF 3E (CT)	0,30	0,15	0,20–0,40	90	–20...+40
NO_2	3E- NO_2 (INF)	0,25	0,25	0,25–0,30	30	–40...+50
	NO_2 -D4 (AS)	0,25	0,10	0,10–0,35	35	–20...+50
	NO_2 /M-20 (MP)	0,25	0,10	0,45–0,75	40	–40...+50
	ME4- NO_2 (WIN)	0,25	0,10	1,20–1,50	30	–20...+50
	4ND CiTiceL (CT)	0,25	0,10	0,45–0,75	25	–20...+50
HCl	3E-HCl (INF)	0,82	0,30	0,18–0,22	30	–40...+50
	HCl-D4 (AS)	0,82	0,30	0,03–0,05	50	–30...+50
	HCl/C-200 (MP)	0,82	1,00	0,065–0,135	–	–20...+40
	ME3-HCl (WIN)	0,82	0,10	0,40–1,20	30	–20...+50
	Sensoric HCl 3E 300 (CT)	0,82	0,70	0,08–0,20	70	–20...+40
CO	3E-CO (INF)	4,20	0,50	0,10–0,20	30	–40...+50
	CO-D4 (AS)	4,20	1,50	0,030–0,055	25	–20...+50
	CO/MF-500 (MP)	4,20	0,80	0,05–0,09	25	–40...+50
	ME4-CO (WIN)	4,20	1,00	0,06–0,10	25	–20...+50
	3E CiTiceL CO (CT)	4,20	0,50	0,080–0,012	25	–20...+50
H_2S	3E- H_2S (INF)	1,80	0,20	0,30–0,50	25	–40...+50
	H_2S -AH (AS)	1,80	0,03	0,90–1,50	30	–30...+50
	H_2S /M-500 (MP)	1,80	0,50	0,08–0,12	25	–40...+50
	ME3- H_2S (WIN)	1,80	0,10	0,65–0,95	30	–20...+50
	4H SiTiceL (CT)	1,80	0,10	0,95–1,45	30	–40...+50
SO_2	3E- SO_2 -2T(5) (INF)	0,94	0,20	0,60–1,00	15	–40...+50
	SO_2 -D4 (AS)	0,94	0,20	0,18–0,42	15	–20...+50
	SO_2 /MF-100 (MP)	0,94	0,20	0,30–0,44	20	–20...+50
	ME4- SO_2 (WIN)	0,94	0,10	0,60–1,00	30	–20...+50
	7SH CiTiCeL (CT)	0,94	0,10	1,00–1,50	15	–20...+50

кроме увеличения чувствительности и уменьшения разрешения АС, как правило, уменьшается и его быстродействие $t_{0,9}$ [10]. Быстродействие $t_{0,9}$ всех разрабатываемых сенсоров измерялось при ступенчатом изменении концентрации ВГ, поступающего в газовый адаптер, согласно методическим требованиям ГОСТ 13320-81. На рис. 3 представлены переходные характеристики значений $I_p(t)$ сенсоров Cl_2 , H_2S , SO_2 , HF, NH_3 . В результате исследований были разработаны АС ВГ, удовлетворяющие условию $t_{0,9} \leq 30$ с. Для определения разрешения R каждого сенсора измерялись значения $I_{\text{ш}}$, K . Достаточно большой размах значений чувствительности от $K_{\min}$ до $K_{\max}$ разных экземпляров АС одного типа главным образом связан с точностью выполнения технологического регламента на всех этапах изготовления сенсора и является типичным для серийных АС ВГ различных фирм-производителей. В этом случае значение R всей группы АС данного типа, которая указывается в технических характеристиках, определяется отношением $R = I_{\text{ш}}/K_{\min}$.

Для проверки применимости разработанных АС ВГ в составе газоанализаторов, предназначенных для работы в климатической зоне умеренного климата (класс «У» согласно ГОСТ 15150-69), проводили испытания сенсоров в диапазоне температуры окружающего воздуха $\Delta T_{\text{в}} = -40...+50$ °C. По результатам испытаний установили, что АС ВГ можно эксплуатировать в указанном диапазоне температур, для всех сенсоров с повышением $T_{\text{в}}$ наблюдается незначительное увеличение I_p . Для газоанализаторов «Хоббит» и «Ока» (ООО «Информаналитика». Газоанализаторы: [сайт]. URL: <https://www.infogas.ru>) возникающее при этом изменение показаний укладывается в пределы суммы допускаемых основной и дополнительной погрешностей.

Исследование распределения температуры внутри нагреваемого сенсора и вблизи него позволило определить оптимальную мощность миниатюрного нагревателя, при которой нагрев не приводит к изменению технических характеристик АС, но при этом обеспечивает долговременную эксплуатацию сенсора при $RH = 99...100$ % анализируемой газовой смеси. Серийный выпуск сенсоров NE-XX-2T(5), предназначенных для работы на воздухе при $RH = 30...100$ % осуществляет ООО «Информаналитика»

Окончание таблицы 2

ВГ	Тип АС (производитель)	$R_{\max}$, ppm	R , ppm	K , мкА/ppm	$t_{0,9}$, с, не более	ΔT_B , °C
NH ₃	2E-NH ₃ (INF)	7,00	3,00	0,015–0,020	30	–40...+50
	NH ₃ /MR-1000 (MP)	7,00	2,00	0,017–0,033	35	–10...+50
	ME3-NH ₃ (WIN)	7,00	0,50	0,05–0,15	90	–20...+50
	SensoricNH ₃ 3E1000SE (CT)	7,00	12,00	0,008–0,012	90	–20...+40

(Россия). Газоанализаторы с этими серийными сенсорами успешно прошли как испытания в целях утверждения типа, так и первичную и периодические поверки в соответствии с требованиями отечественных нормативных документов.

В табл. 2 приведены следующие характеристики разработанных и серийно выпускаемых в настоящее время в ООО «Информаналитика» (обозначено как INF) АС ВГ (ООО «Информаналитика»). Сенсоры: [сайт]. URL: <https://www.infogas.ru>: вычисленные по формуле (2) значения максимально допустимого разрешения $R_{\max}$; измеренные значения K ; быстродействие $t_{0,9}$; $R = I_{\text{ш}}/K_{\min}$, а также температурный диапазон работы ΔT_B . Для сравнения указаны значения аналогичных характеристик АС ВГ основных мировых производителей – Alphasense (Великобритания), Membrapor (Швейцария), Winsen (КНР), City Technology (Великобритания), обозначенных соответственно AS, MP, WIN, CT. Сенсоры имеют примерно одинаковый диапазон измерения концентрации каждого представленного ВГ. Если фирма производит несколько сенсоров для конкретного ВГ, то в табл. 2 указан тип АС с минимальными разрешением и быстродействием. АС всех рассматриваемых ВГ (кроме SO₂, NH₃) – сенсоры газов остронаправленного действия.

Из табл. 2 следует, что быстродействие и разрешение АС ВГ производства ООО «Информаналитика» (Россия) позволяет выпускать удовлетворяющие требованиям отечественных нормативных документов газоанализаторы для измерения концентрации всех представленных ВГ в воздухе рабочей зоны. Из зарубежных АС ВГ с ПДК < 1 ppm в настоящее время только сенсор HCN/S-100 для измерения циановодорода, а также сенсоры 4ND CityCel и ME4-NO₂ для измерения диоксида азота можно использовать в составе газоанализаторов в строгом соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 и ГОСТ 13320-81. При использовании в газоанализаторах зарубежных сенсоров других типов предел допустимого значения $t_{0,9} = 30$ с может быть превышен в 2–7 раз. Для токсичных газов HCl, CO, H₂S, SO₂, NH₃ с ПДК > 1 ppm АС ВГ производства всех представленных зарубежных фирм могут быть рекомендованы для применения в газоанализаторах при эксплуатации в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 и ГОСТ 13320-81. В то же время при использовании в газоанализаторе сенсоров хлористого водорода Sensoric HCl 3E 300 и HCl-D4 предел допустимого значения $t_{0,9}$ может быть превышен в 2,3 и 1,7 раза соответственно, а разрешение сенсоров HCl/C-200 может превысить значение $R_{\max}$ в 1,2 раза. Поэтому газоанализаторы с указанными сенсорами могут не выдержать испытаний в целях утверждения типа средства измерений.

Из табл. 2 также следует, что большинство зарубежных сенсоров не могут работать при температурах ниже –20...–30 °C, т. е. согласно ГОСТ 15150-69 газоанализаторы с такими сенсорами не соответствуют категории климатического исполнения «У». Это значительно сужает область применения таких сенсоров в России.

Таким образом, пользователям и разработчикам газоанализаторов ВГ при выборе зарубежного АС следует обращать внимание не только на температурный диапазон работы и быстродействие, но и на разрешение, поскольку оно связано с такой метрологической характеристикой, как пределы допустимой погрешности газоанализатора $A_{\max}$. Вероятной причиной того, что заявленные характеристики АС таких ВГ, как O₃, Cl₂, HCN, HF, HCl большинства ведущих мировых производителей не позволяют применять эти сенсоры в газоанализаторах, удовлетворяющих жестким требованиям российских нормативных документов, является как недостаточное знание этих документов, так и отсутствие информации о ПДК России в международном банке данных предельно допустимых концентраций. Согласно выражению (1) такие данные являются основой для выработки метрологических требований к газоанализаторам.

Заключение. Во многих странах предельно допустимые концентрации O₃, Cl₂, HF, HCN, NO₂, HCl, CO, H₂S, NH₃ превышают принятые в России ПДК. Кроме того, быстродействие газоанализаторов для измерения концентрации в России наиболее опасных ВГ должно соответствовать условию $t_{0,9} < 30$ с. Поэтому разрешение и (или) быстродействие АС многих ведущих зарубежных производителей не позволяют создавать газоанализаторы, удовлетворяющие жестким требованиям ГОСТ 12.1.005-88, ГОСТ 13320-81 и Постановления правительства РФ от 16.11.2020 г. № 1847 к пределам допускаемой погрешности и (или) быстродействию. Кроме того, большинство зарубежных АС ВГ работают при температуре не ниже –20 °C, а также отсутствуют сенсоры, работающие при $RH = 95...100$ %. В ООО «Информаналитика» на протяжении ряда лет разрабатываются АС, применение которых в газоанализаторах ВГ позволило в настоящее время выпускать широкий ассортимент приборов с характеристиками, удовлетворяющими требованиям указанных стандартов. При этом данные приборы работают при повышенной влажности $RH = 95...100$ % и в широком диапазоне температуры окружающего воздуха –40...+50 °C.

Список литературы

1. Rene Knake, Patrick Jacquinet, Alexia W. E. Hodson, Peter C. Hauser, *Analitica Chimica Acta*, 2005, vol. 549, no. 1-2, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.06.007>
2. Stetter J. R., Li J., *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, pp. 352–366. <https://doi.org/10.1021/cr0681039>
3. Gary W. Hunter, Sheikh Akbar, Shekhar Bhansali et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, 037570. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab729c>

4. Gatty H. K., Leijonmarck S., Antelius M. et al., *Sensor and Actuators B-Chemical*, 2015, vol. 209, pp. 639–644. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.147>
5. Zajda J., Schmidt N. J., Zheng Z. et al., *Electroanalysis*, 2018, vol. 30, no. 8, pp. 1602–1607. <https://doi.org/10.1002/elan.201800140>
6. Ronan Baron, John Saffell, *ACS Sensors*, 2017, vol. 2, no. 11, pp. 1553–1566. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00620>
7. Angela Mihaeva Baracu, Livia Alexandra Dinu Gugoasa, *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, vol. 168, no. 3, 037503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abe8b6>
8. Gebicki J., Chachulski B., *Sensor and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 141, no. 1, pp. 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.024>
9. Anirban Paul, Sriram Muthukumar, Shalini Prasad, *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, no. 3, 037511. <https://doi.org/10.1149/2.0112003JES>
10. Паранин А. Д., Тележко В. М., Тютчев М. В., Хойна Е. В. Электрохимический сенсор для контроля концентрации HCN в воздухе рабочей зоны // Датчики и системы. 2016. № 12. С. 49–54.

References

1. Rene Knake, Patrick Jacquinet, Alexia W. E. Hodson, Peter C. Hauser, *Analitica Chimica Acta*, 2005, vol. 549, no. 1-2, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.06.007>

2. Stetter J. R, Li J., *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, pp. 352–366. <https://doi.org/10.1021/cr0681039>
3. Gary W. Hunter, Sheikh Akbar, Shekhar Bhansali et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, 037570. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab729c>
4. Gatty H. K., Leijonmarck S., Antelius M. et al., *Sensor and Actuators B-Chemical*, 2015, vol. 209, pp. 639–644. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.147>
5. Zajda J., Schmidt N. J., Zheng Z. et al., *Electroanalysis*, 2018, vol. 30, no. 8, pp. 1602–1607. <https://doi.org/10.1002/elan.201800140>
6. Ronan Baron, John Saffell, *ACS Sensors*, 2017, vol. 2, no. 11, pp. 1553–1566. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00620>
7. Angela Mihaeva Baracu, Livia Alexandra Dinu Gugoasa, *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, vol. 168, no. 3, 037503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abe8b6>
8. Gebicki J., Chachulski B., *Sensor and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 141, no. 1, pp. 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.024>
9. Anirban Paul, Sriram Muthukumar, Shalini Prasad, *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, no. 3, 037511. <https://doi.org/10.1149/2.0112003JES>
10. Parani A. D., Telezhko V. M., Tyutchev M. V., Khoyna E. V., Electrochemical sensor for control hydrogen cyanide concentration in air of a working zone, *Sensors and Systems*, 2016, no. 12, pp. 49–54. (In Russ.)

Статья поступила в редакцию 11.03.2021; одобрена после рецензирования 24.05.2021; принята к публикации 31.05.2021.
The article was submitted 11.01.2021; approved after reviewing 24.05.2021; accepted for publication 31.05.2021.