

УДК 681.2.089

ОЗОНОМЕТР НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СЕНСОРОВ И ЕГО ГРАДУИРОВКА

Алиев А.А., Низамов Т.И., Исаев Э.И.

Национальная академия авиации, г. Баку,

Азербайджанская Республика

e-mail: a.aliyev@naa.edu.az; telmaninayat@rambler.ru; isayevenver@gmail.com

Рассмотрены метод и устройство измерения концентрации озона в озон-воздушной смеси на основе изменения сопротивления чувствительного элемента металлооксидных сенсоров MQ131 с учетом влажности и температуры среды. Предложена общая регрессионная зависимость, учитывающая совместное влияние температуры и влажности, а также концентрации озона на сопротивление чувствительного полупроводникового слоя сенсоров. Разработан экспериментальный измеритель концентрации (озонметр) с блоком компенсации, учитывающим совместное влияние температуры и влажности озон-воздушной среды. Приведены результаты испытаний разработанного озонметра и сопоставление данных с йодометрическими и стандартными приборными измерениями с помощью поверочного озонметра на основе спектрофотометрического метода. Проведена йодометрическая и приборная градуировки озонметра, предложена регрессионная зависимость, описывающая связь напряжения на выходе сенсора с концентрацией озона.

Ключевые слова: металлооксидные газовые сенсоры, озон, влажность, температура, измеритель концентрации, озонметр.

OZONOMETER BASED ON METAL-OXIDE SENSORS AND ITS GRADUATION

A.A. Aliyev, T.I. Nizamov, E.I. Isaev

National Academy of Aviation, Baku,

Republic of Azerbaijan

e-mail: a.aliyev@naa.edu.az; telmaninayat@rambler.ru; isayevenver@gmail.com

The method and the instrument are considered for measuring the ozone concentration in the ozone-air mixture, which are based on a change in the resistance of a sensing element of the MQ131 metal-oxide sensors depending on the humidity and temperature of the medium. A general regression relationship is proposed taking into account the joint effect of the temperature and humidity, as well as the ozone concentration on the resistance of the sensitive semiconductor layer of the sensors. The experimental concentration meter (ozonometer) is developed with a compensation unit allowing for joint influence of temperature and humidity of the ozone-air medium. The results of tests of the developed ozonometer are given, and the data are compared with the results of iodometric and standard instrumental measurements using the calibration ozonometer based on the spectrophotometric method. The iodometric and instrument graduation of the ozonometer is conducted; the regression relationship describing the change in voltage at the sensor output depending on the ozone concentration is proposed.

Keywords: metal-oxide gas sensors, ozone, humidity, temperature, concentration meter, ozonometer.

Автоматические адаптивные системы озонирования включают в себя измерители концентрации озона (озонметры), т.е. приборы, предназначенные для непрерывного контроля концентрации озона с учетом температуры и влажности среды, влияющих на достоверность измерений. Особый интерес при разработке систем озонирования представляет измерение концентрации озона с одновременным формированием сигнала автоматической регулировки уровня озона, воздействующего на регулирующий вход источника электропитания генератора озона.

Известны озонметры, выполненные на основе спектрофотометрического метода [1], однако их практическое использование в системе автоматического управления озонатором затруднено из-за громоздкости спектрофотометрической аппаратуры и сложности методики ее использования.

В настоящее время при производстве озонметров в качестве чувствительного элемента широко используют полупроводниковые металлооксидные газовые сенсоры, принцип работы которых основан на эффекте изменения сопротивления материала при взаимодействии с молекулами газа [2]. Озонметры на базе сенсоров данного типа более компактны и просты в использовании.

Металлооксидные полупроводниковые сенсоры MQ131. Среди модельного ряда сенсоров можно отметить полупроводниковые сенсоры озона MQ131 с чувствительным слоем из диоксида олова (SnO_2) производства фирмы Zhengzhou Winsen Electronics Technology Co., Ltd. (Китай). Согласно техническим характеристикам их чувствительность составляет до 1000 ppm O_3 (2 мг/л, 1 ppm O_3 составляет 0,002 мг/л).

Влажность и температура озono-воздушной смеси влияет на сопротивление чувствительного слоя сенсоров данного типа, что приводит к недостоверным показаниям концентрации озона. В связи с этим актуальным является определение характера влияния уровня относительной влажности и температуры окружающей среды на параметры сенсоров озона [3].

Отметим, что производитель сенсоров приводит графические зависимости относительного сопротивления чувствительного слоя датчика R_c/R_0 (R_c – сопротивление сенсора при 50 ppm O_3 и произвольных значениях температуры и влажности, R_0 – сопротивление сенсора при 50 ppm O_3 , при 20 °C и влажности 65 %) от температуры, влажности и концентрации газов, а также рекомендуемое напряжение накала сенсора $U_n = 5 \pm 0,2$ В. Анализируя представленные характеристики, выявили, что в логарифмическом масштабе зависимости сопротивления от температуры, влажности и содержания озона близки к линейным, что соответствует классическому поведению сенсоров подобного типа [4]. Аппроксимируя графические данные в табличный

вид с погрешностью в пределах 1 %, зависимость относительного сопротивления (R_c/R_0) сенсоров от температуры и влажности можно представить в виде табл. 1.

Таблица 1

Зависимость относительного сопротивления (R_c/R_0) сенсоров от температуры и влажности

$R_h, \%$	$t, ^\circ\text{C}$												
	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
30	1,7	1,62	1,58	1,50	1,42	1,3	1,24	1,17	1,14	1,1	0,99	0,92	0,86
60	1,45	1,38	1,37	1,26	1,2	1,1	1,05	1,0	0,96	0,94	0,84	0,78	0,73
85	1,25	1,19	1,15	1,10	1,05	0,94	0,9	0,85	0,83	0,81	0,71	0,66	0,62

Из табл. 1 следует, что с повышением температуры и влажности относительное сопротивление сенсоров постепенно снижается, а с ростом концентрации озона — возрастает. Это удовлетворительно согласуется с физической моделью влияния влажности на проводимость диоксида олова, предполагающей, что проводимость сенсора в чистом воздухе будет увеличиваться с ростом уровня влажности [5].

Следовательно, учитывая результаты проведенного анализа, зависимость относительного сопротивления (R_c/R_0) сенсора от температуры и влажности можно представить следующей регрессионной зависимостью:

$$R_c/R_0 = 5,04 - 0,012T - 0,006H, \quad (1)$$

где T — температура озono-воздушной смеси, К; H — относительная влажность озono-воздушной смеси, %.

Коэффициент корреляции $R^2 = 0,98$, максимальное отклонение 9,66 %.

При выборе сенсора значение имеет диапазон измеряемых концентраций. Отметим, что известные сенсоры MQ131 подразделяются на два типа: с чувствительностью на озон в диапазонах от 10 до 1000 ppm и от 10 до 1000 ppb. В частности, когда озонметр устанавливается непосредственно на выходе генератора озона с заведомо высокими концентрациями газа, необходим сенсор более грубой чувствительности (10...1000 ppm). При выборе сенсора необходимо убедиться в стабильности его сопротивления при отсутствии озона и постоянных температуре, влажности и напряжении накала. Как правило, при этом сопротивление сенсора измеряют с интервалом 10 мин не менее 3 раз подряд. Приемлемыми считаются те сенсоры, у которых разброс значений сопротивления не превышает 20 %. С учетом технических данных рекомендуемое напряжение накала сенсора

$U_n = 5 \pm 0,2$ В, при иных значениях напряжения показания сенсора бывают неустойчивыми: с понижением напряжения накала сопротивление сенсора увеличивается, из-за чего сужается диапазон изменения сопротивления при изменении концентрации озона, при повышении чувствительность сенсора резко падает, что делает его использование неэффективным. Практически время разогрева сенсоров составляет не менее 48 ч. Таким образом, сенсор должен постоянно находиться под напряжением накала. Концентрацию озона измеряют через измерение напряжения на выходе сенсора, по которому протекает ток $I = 20$ мкА. Выбор силы тока обусловлен относительно большим начальным сопротивлением сенсора при отсутствии озона (R_0 порядка 30 кОм при нормальных условиях) для обеспечения наибольшей чувствительности к озону. Учитывая, что с ростом концентрации озона сопротивление сенсора значительно повышается, необходимо стремиться к тому, чтобы начальное напряжение на выходе сенсора (U_0) было минимальным. В рассматриваемом случае $U_0 = R_0 I = 0,6$ В. По данным производителя, при концентрациях озона порядка 100 ppm сопротивление возрастает более чем в 10 раз, что в нашем случае должно соответствовать напряжению более 6 В.

Как было указано ранее, для учета влияния влажности и температуры на полупроводниковые сенсоры компенсационный блок должен содержать датчики влажности и температуры при следующих допущениях:

- влияния температуры и влажности на общее сопротивление сенсора не зависят друг от друга;
- увеличение сопротивления сенсора, обусловленное воздействием озона, не зависит от влажности и температуры;
- общее сопротивление сенсора является суммарным результатом влияния влажности, температуры и концентрации озона.

В качестве датчика влажности использовался датчик температуры (с применением датчика TCM-50) SY-HS-220 производства фирмы DSFOX Eng, Корея.

Методика измерений. Для определения влияния влажности, температуры и концентрации озона на сопротивление сенсора испытательный образец озонметра был установлен в закрытой камере, снабженной датчиками измерения влажности и температуры. Подача газа (воздуха и озono-воздушной смеси) осуществлялась с помощью лабораторного компрессора. Перед подачей в генератор озона разрядного напряжения в течение 30 мин продували через сенсор воздух, чтобы он вышел на устойчивое значение начального напряжения (U_0). После этого на генератор озона подавалось рабочее напряжение, обеспечивающее синтез озона. В процессе эксперимента измеряли напряжение на

выходе озонметра (сенсоре озона) в зависимости от значения рабочего напряжения источника питания генератора озона. Концентрацию озона, подаваемого генератором озона на сенсор, определяли классическим йодометрическим методом [6] и с помощью озонметра UV-106M производства фирмы 2B Technologies, работающего на основе спектрофотометрического метода. Озонметр имеет предел измерений от 0 до 1000 ppm, чувствительность 10 ppb и погрешность 2 %.

Результаты и их обсуждение. Была установлена зависимость сопротивления сенсора от изменения содержания озона в озонозвоздушной смеси. Значения напряжений соответствовали концентрациям озона, определяемым с помощью йодометрического метода и поверочного озонметра UV-106M. Зависимость напряжения (сопротивления) на выходе сенсора от концентрации озона приведена в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость напряжения на выходе сенсора ($U_{\text{сен}}$) от концентрации озона

Оз, ppm (йодометрия)	0	2	6	10	14	23	27	35	45	49	53	56
Оз, ppm (UV-106M)	0	1,86	5,21	11,2	12,02	26,43	23,73	30,3	40,1	53,98	47,94	51,44
$U_{\text{сен}}$, В	0,62	0,66	0,85	0,97	1,09	1,30	1,45	1,82	1,98	2,15	2,21	2,30

Согласно данным работы [7], при измерении малых доз озона (например, атмосферного озона) зависимость напряжения на выходе сенсора от концентрации озона описывается формулой

$$U = KC^x, \quad (2)$$

где U — напряжение на выходе сенсора; C — концентрация озона; x — показатель степени, зависящий от типа сенсора и газа; K — постоянная, характеризующая чувствительность сенсора и значение напряжения.

Однако, как отмечают авторы работы [7], формула (2) применима лишь для измерения малых значений концентрации озона (менее 0,001 %), характерных для уровня атмосферного озона.

Учитывая экспериментальные данные, приведенные в табл. 2, и используя методы регрессионного анализа, можно предложить следующую эмпирическую зависимость напряжения на выходе сенсора от концентрации озона:

$$U_{\text{сен}} = U_0 e^{xC}, \quad (3)$$

где U_0 — напряжение на выходе сенсора при отсутствии озона; C — концентрация озона; x — эмпирическая постоянная, характеризующая

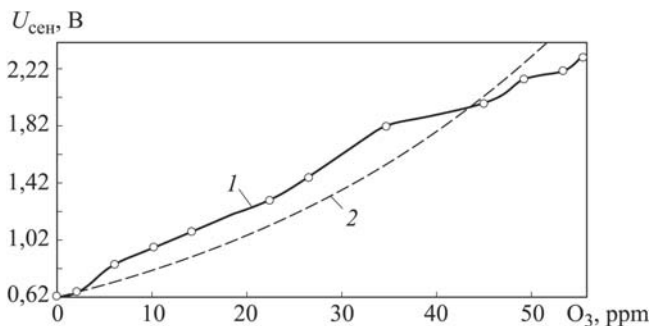


Рис. 1. Зависимость напряжения на выходе сенсора от концентрации озона:
 1 – эксперимент; 2 – расчет по формуле (3)

чувствительность сенсора и единицу измерения концентрации. В рассматриваемом случае $x = 0,026$ при измерении в ppm.

Напряжение на выходе сенсора при отсутствии озона определяли как $U_0 = IR_0$, где R_0 – сопротивление сенсора при $T = 20^\circ\text{C}$, $H = 65\%$, I – сила тока.

Следовательно, из (3) концентрацию озона можно представить в виде

$$C = \frac{1}{x} \ln \frac{U_{\text{сен}}}{U_0}. \quad (4)$$

На рис. 1 приведены экспериментальная (кривая 1) и расчетная (кривая 2) зависимости напряжения на выходе сенсора от концентрации озона; коэффициент корреляции $R^2 = 0,9572$.

Разработанный озонометр основан на полупроводниковом сенсоре MQ131, он прошел успешные испытания в лабораторных условиях с погрешностью измерений в пределах 15%. Помимо удовлетворитель-



Рис. 2. Озонометр с блоком датчика

ной точности, его отличает простота устройства и эксплуатации, а также невысокая стоимость (например, для сравнения, стоимость озонметра UV106-М составляет около 4000 \$). На рис. 2 показан общий вид выносного блока сенсоров озонметра.

Выводы. 1. Предложена регрессионная зависимость, учитывающая влияние температуры и влажности на сопротивление полупроводниковых металлооксидных датчиков озона MQ131.

2. Разработан экспериментальный озонметр с блоком температурно-влажностной компенсации.

3. Проведена йодометрическая и приборная градуировки озонметра, предложена регрессионная зависимость, описывающая связь между напряжением на выходе сенсора и концентрацией озона.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики — гранты № ЕЭФ-2011-1(3)-82/47/3 и № ЕЭФ-2011-1(3)-82/11/1.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Microtops II Ozonometer* (Solar Light Co), UV-106M (2B Technologies).
2. Бубнова И.А., Жерников К.В., Шумский Р.А. Полупроводниковые сенсоры и озонметр на их основе // Тез. докл. IX Всерос. конф. молодых ученых. Состав атмосферы и электрические процессы. Борок, 17–19 мая 2005 г.
3. Жерников К.В., Шумский Р.А., Бубнова И.А. Изучение характеристик полупроводникового озонметра при работе в полевых условиях // Тез. докл. IX Всерос. конф. молодых ученых. Состав атмосферы и электрические процессы. Борок, 17–19 мая 2005 г.
4. Уфимцев В.Б., Яковенко А.Г., Бутурлин А.И., Дикевич А.Я. Интегральный металлооксидный сенсор для измерения концентрации озона в атмосфере. ИХПМ, МИЭТ.
5. Анисимов О.В. Электрические и газочувствительные характеристики полупроводниковых сенсоров на основе тонких пленок SnO₂: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук, Томск, 2007.
6. *Йодометрический метод измерения концентрации озона / Инструкция Р5 Р-Л1-83*, Ангарский филиал ОКБА. г. Ангарск, Иркутская обл.
7. Обвинцева Л.А. Возможности полупроводникового озонметра для мониторинга озона в атмосфере // *Оптика атмосферы и океана*. 2005. № 11. С. 1007–1010.

REFERENCES

- [1] *Microtops II Ozonometer* (Solar light Co), UV-106M (2B Technologies).
- [2] Bubnova I.A., Zhernikov K.V., Shumskiy R.A. Semiconductor sensors and an ozonometer based on them. *Tezisy Dokl. 9 Vseross. Konf. Molodykh Uch. Sostav atmosfery i elektricheskije protsessy*. [Summ. Rep. 9th All-Russ. Conf. Young Sci. The composition of the atmosphere and electrical processes]. Borok, 2005.
- [3] Zhernikov K.V., Shumskiy R.A., Bubnova I.A. Studying ozonometer semiconductor characteristics under field conditions. *Tezisy Dokl. 9 Vseross. Konf. Molodykh Uch. Sostav atmosfery i elektricheskije protsessy*. [Summ. Rep. 9th All-Russ. Conf. Young Sci. The composition of the atmosphere and electrical processes]. Borok, 2005.

- [4] Ufimtsev V.B., Yakovenko A.G., Buturlin A.I., Dikevich A.Ya. Integral'nyy metalloksidnyy sensor dlya izmereniya kontsentratsii ozona v atmosfere [Integral metal oxide sensor for measuring the concentration of ozone in the atmosphere]. Moscow, IKHPM, MIET.
- [5] Anisimov O.V. Elektricheskie i gazochuvstvitel'nye kharakteristiki poluprovodnikovyykh sensorov na osnove tonkikh plenok SnO₂. Avtoreferat diss. kand. fiz.-mat. nauk [Electric and gas-sensitive characteristics of semiconductor sensors based on thin SnO₂ films. Cand. phys.-math. sci. diss. abstr.]. Tomsk, 2007.
- [6] Yodometricheskyy metod izmereniya kontsentratsii ozona. Instruksiya R5 R-L1-83 [Iodometric method for measuring the ozone concentration. User guide P5 P-L1-83]. OKBA, Angarsk Branch.
- [7] Obvintseva L.A. Capabilities of a semiconductor ozonometer for monitoring the ozone in the atmosphere. *Opt. Atmos. Okeana* [Atmos. Ocean Opt.], 2005, no. 11, pp. 1007–1010 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 28.03.2013

Низамов Тельман Инаят оглы — д-р техн. наук, профессор, начальник КБ НИИ Национальной академии авиации.
AZ1045, Азербайджанская Республика, Баку, Бина, 25-й км Мардакянского шоссе, Национальная академия авиации.

T.I. Nizamov — Dr. Sci. (Eng.), professor, head of Design Bureau of Aviation Research Institute of the National Academy of Aviation of the Republic of Azerbaijan.
National Academy of Aviation, Bina, Baku, AZ1045 Republic of Azerbaijan.

Исаев Энвер Иса оглы — начальник отдела биофизических приборов КБ НИИ Национальной академии авиации.
AZ1045, Азербайджанская Республика, Баку, Бина, 25-й км Мардакянского шоссе, Национальная академия авиации.

E.I. Isaev — head of Biophysical Instruments Department of Design Bureau of Aviation Research Institute of the National Academy of Aviation of the Republic of Azerbaijan.
National Academy of Aviation, Bina, Baku, AZ1045 Republic of Azerbaijan.

Алиев Акпер Алиназар оглы — инженер отдела биофизических приборов КБ НИИ Национальной академии авиации.
AZ1045, Азербайджанская Республика, Баку, Бина, 25-й км Мардакянского шоссе, Национальная академия авиации.

A.A. Aliev — engineer of Biophysical Instruments Department of Design Bureau of Aviation Research Institute of the National Academy of Aviation of the Republic of Azerbaijan.
National Academy of Aviation, Bina, Baku, AZ1045 Republic of Azerbaijan.