

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРОВ ГИДРАЗИН-ГИДРАТА В ВОЗДУХЕ ПРИ ПОМОЩИ МДП-СЕНСОРОВ

А. А. Михайлов^{1}, Д. В. Филипчук^{1,2}, М. О. Этрекова^{1,2}, А. В. Литвинов²*

¹ООО «Научно-производственная фирма «Инкрам», Москва, Россия

*e-mail: mikhailov@inkram.ru

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

Поступила в редакцию 16.10.2018 г.

Аннотация – Ввиду высокой токсичности гидразин-гидрата требуется вести непрерывный контроль его концентрации в воздухе рабочей зоны. Для измерения концентраций паров гидразин-гидрата предложено использовать МДП-сенсоры. Проведены исследования чувствительности двух сенсоров на основе МДП-структур к концентрациям паров гидразин-гидрата в воздухе. Показано, что минимально обнаружимая концентрация гидразин-гидрата при помощи используемых сенсоров составляет 0,005 мг/м³ (в лабораторных условиях). Разработана экспериментальная установка для создания концентраций гидразин-гидрата, которая отличается простотой конструкции, надежностью и высокой чувствительностью к парам исследуемого вещества.

Ключевые слова: гидразин, гидразин-гидрат, предельно допустимая концентрация, МДП-сенсор.

MEASURING HYDRAZINE HYDRATE VAPOR CONCENTRATIONS IN AIR USING MIS-SENSORS

A. A. Mikhailov^{1}, D. V. Filipchuk^{1,2}, M. O. Etrekova^{1,2}, and A. V. Litvinov²*

¹ООО NPF “INKRAM”, Moscow, Russia, *e-mail: mikhailov@inkram.ru

²National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow Engineering Physics Institute),
Moscow, Russia

Received October 16, 2018

Abstract – Due to the high toxicity of hydrazine hydrate, regular control of its vapor concentration in the air of the working area is required. Measuring the vapor concentrations of hydrazine hydrate can be performed by means of MIS-sensors. The sensitivity of two sensors with MIS-type structures toward vapor concentrations of hydrazine hydrate in the air has been studied. The minimum detectable concentration of hydrazine hydrate using the sensors is found to be 0.005 mg/m³ (in laboratory conditions). A pilot unit of gas analyzer has been developed which is characterized by simple design, reliability, and high sensitivity for hydrazine hydrate vapors.

Keywords: hydrazine, hydrazine hydrate, maximum permissible concentration, MIS-sensor.

ВВЕДЕНИЕ

Гидразин-гидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) представляет собой вязкую, бесцветную, токсичную жидкость, которая обладает неприятным запахом. Данное вещество проявляет сильнейшие восстановительные свойства, способно активно поглощать влагу из воздуха. Гидразин-гидрат широко применяется в различных отраслях промышленности: в энергетике, в синтезе пластмасс, при восстановлении чистых металлов, в производстве лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний и др. [1].

Это вещество очень токсично для организма человека: предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (ПДК р.з.) для гидразин-гидрата составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$ (первый класс опасности). Пары гидразин-гидрата вызывают раздражение слизистой оболочки глаза, при попадании жидкого гидразин-гидрата на кожу возникают химические ожоги. Ввиду высокой токсичности гидразин-гидрата требуется вести непрерывный контроль концентрации этого вещества в воздухе на предприятиях, где он применяется, на уровне ПДК р.з.

В современных газоанализаторах используется электрохимический [2] или фотоколориметрический [3] метод измерения концентраций гидразин-гидрата в воздухе. К недостаткам этих методов можно отнести очень ограниченный ресурс работы чувствительного элемента (особенно при детектировании больших концентраций) и зависимость показаний от значения относительной влажности окружающего воздуха. Активно продолжается разработка новых электрохимических сенсоров для обнаружения концентраций гидразин-гидрата в воздухе [4, 5].

Для обнаружения концентраций паров гидразин-гидрата в воздухе может быть использован МДП-сенсор в силу его высокой чувствительности к некоторым газам [6] и стабильной работы в условиях больших концентраций. В настоящей статье представлены результаты исследования возможности использования МДП-сенсоров для детектирования паров гидразин-гидрата в воздухе на уровне ПДК р.з.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема устройства МДП-сенсора представлена на рисунке 1. В качестве основы для МДП (металл-диэлектрик-полупроводник) структуры используется пластина кремния КЭФ-15 (4) толщиной $0,4 \text{ мм}$, покрытая пленкой SiO_2 (3), полученной окислением пластины кремния в сухом кислороде. На слой SiO_2 наносится пленка Ta_2O_5 (2) толщиной около 100 нм , а затем пленка каталитического металла Pd (1) толщиной около 30 нм с помощью метода лазерного напыления. Пленка палладия напыляется с обеих сторон пластины. МДП-структура поддерживается при постоянной температуре в интервале $80 - 150^\circ\text{C}$. Температура измеряется терморезистором (10) и стабилизируется электронной схемой. Стандартные размеры сенсора составляют $1 \times 1 \times 1 \text{ см}$.

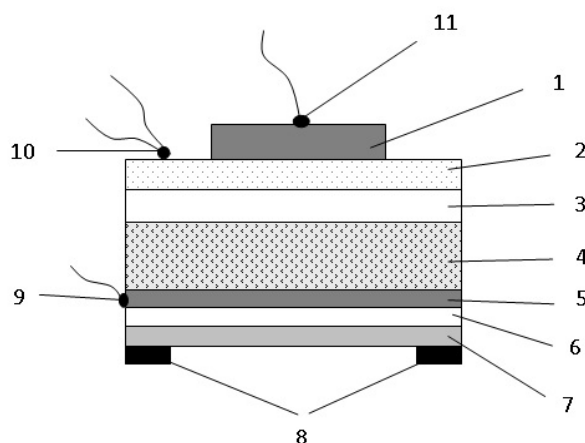


Рис. 1. Схема МДП-сенсора: 1 – пленка Pd; 2 – пленка Ta_2O_5 ; 3 – слой SiO_2 ; 4 – пластина кремния; 5 – металлический электрод; 6 – изолирующая пластина; 7 – пленочный нагреватель; 8 – электрические контакты нагревателя; 9, 11 – электрические контакты МДП-конденсатора; 10 – терморезистор.

МДП-структура представляет собой конденсатор, емкость которого зависит от приложенного к нему напряжения $V_{см}$ (напряжения смещения). При появлении концентрации газа над палладиевой пленкой вольт-фарадная (C-V-характеристика) смещается вправо или влево вдоль оси напряжений (рис. 2), и при фиксированном напряжении смещения появляется возможность зарегистрировать изменение емкости МДП-сенсора ΔC , которое прямо пропорционально концентрации газа. Вольт-фарадные характеристики имеют различный вид при различных температурах [7].

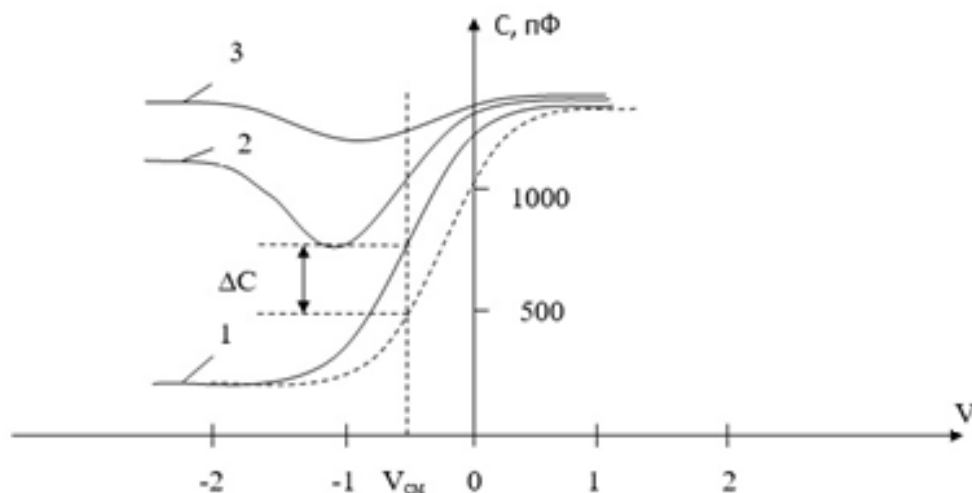


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики сенсоров при различных температурах: 1 – 100°C, 2 – 150°C, 3 – 200°C. Пунктирной линией показан сдвиг вольт-фарадной характеристики при 100°C под действием газа.

Исследование чувствительности МДП-сенсора к парам гидразин-гидрата в воздухе проводилось при помощи экспериментальной установки, блок-схема которой показана на рисунке 3.

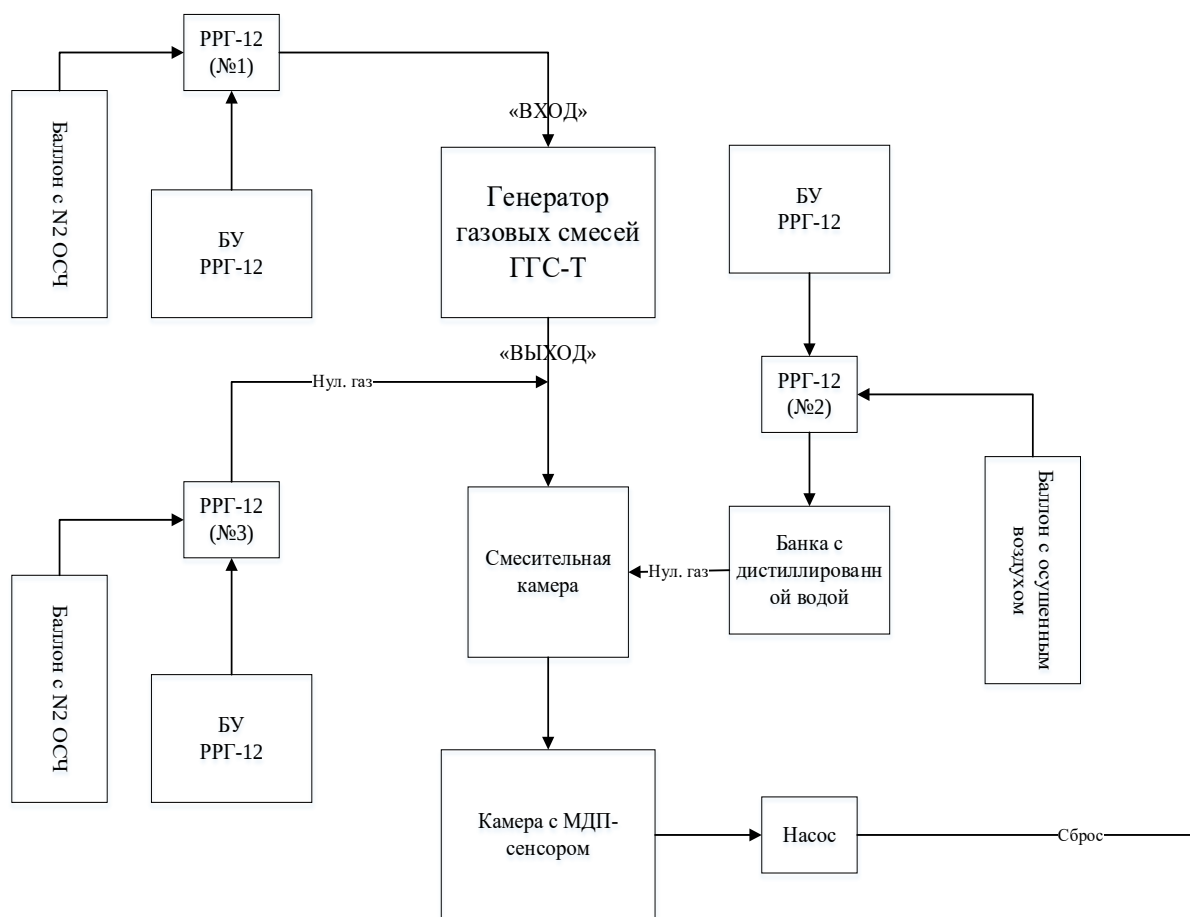


Рис. 3. Блок-схема экспериментальной установки. Пояснения в тексте.

Рассмотрим подробно элементы установки.

1. Генератор газовых смесей ГГС-Т использовался для приготовления поверочной газовой смеси целевого компонента. В основе работы генератора лежит термодиффузионный принцип, основанный на смешении потока газаразбавителя и потока гидразин-гидрата, создаваемого источником микропотоков (ИМ). Генератор применялся в комплекте с ИМ гидразин-гидрата (ИМ-ГП-179-МА2, производительность – 1,46 мкг/мин, рабочая температура – 100°C). ИМ представляет собой фторопластовую трубку, заполненную жидким гидразин-гидратом.

ГГС-Т оборудован двумя штуцерами: «ВХОД» и «ВЫХОД». На «ВХОД» поступает газ-разбавитель – азот ОСЧ (особой чистоты), на «ВЫХОД» поступает газ-разбавитель, смешанный с потоком гидразин-гидрата, создаваемом ИМ в термостате. Изменяя расход газа-разбавителя, можно получать газовые смеси с различными значениями выходной концентрации целевого вещества.

2. Баллон с азотом ОСЧ и баллон с осушенным воздухом марки Б использовались для создания контролируемой концентрации гидразин-гидрата в газовой смеси. Баллон с азотом ОСЧ также использовался для работы ГГС-Т.

3. Регуляторы расхода РРГ-12 (№ 1-3) применялись для контроля выходного объемного расхода баллонов азота ОСЧ и осушенного воздуха. Управление РРГ-12 осуществлялось при помощи блока управления (БУ).

4. Банка с дистиллированной водой использовалась для приготовления газовой смеси с заданной относительной влажностью.

5. Смесительная камера представляла собой фторопластовую емкость круглого сечения, предназначенную для разбавления газовой смеси, содержащей концентрацию гидразин-гидрата и азот ОСЧ, осушенным воздухом марки Б. Камера имеет три отверстия, два из которых предназначены для подачи газовой смеси, содержащей азот ОСЧ и пары гидразин-гидрата и осушенного воздуха, прошедшего через банку с дистиллированной водой, а третье – для подачи газовой смеси, содержащей концентрации гидразин-гидрата, на входной штуцер камеры МДП-сенсора.

6. Блок МДП-сенсора состоит из камеры с МДП-сенсором и электронной платы, предназначенной для обработки сигнала с МДП-сенсора. Плата подключается к ПК через преобразователь интерфейсов «RS485-USB». Сигнал с электронной платы обрабатывается при помощи ПО Powergraph.

Установка для создания заданного диапазона концентраций гидразин-гидрата работала следующим образом. На штуцер «ВХОД» генератора ГГС-Т подавался азот ОСЧ, причем расход регулировался автоматически при помощи РРГ-12 (№ 1). Тракт генератора продувался азотом ОСЧ в течение 20-30 минут, затем в термостат ГГС-Т устанавливался ИМ.

Ко входным отверстиям смесительной камеры подключались РРГ-12 (№ 2 и № 3), которые регулировали расходы с баллона с азотом ОСЧ и с баллона с осушенным воздухом марки Б, соответственно. Полученная газовая смесь ($RH = 60 \%$, $T = 23^{\circ}C$) подавалась на входной штуцер камеры с МДП-сенсором через фторопластовый тройник. Газовая смесь принудительно прокачивалась через камеру при помощи насоса. При этом в ПО Powergraph отображалась зависимость показаний МДП-сенсора от времени.

Когда показания выходили на стабильный уровень, ко входу смесительной камеры вместо РРГ-12 (№ 3) подключался штуцер «ВЫХОД» ГГС-Т. При этом в смесительную камеру поступала газовая смесь, содержащая азот ОСЧ, пары гидразин-гидрата и осушенный воздух. Отклик МДП-сенсора на концентрации гидразин-гидрата записывался в течение 15 минут, затем к смесительной камере снова подключался РРГ-12 (№ 3), и записывалась релаксация сенсора.

Расчет объемных расходов объема газа для создания концентраций гидразин-гидрата в диапазоне от 2,5 до 10 ПДК р.з. производился по формуле 1 согласно рекомендациям по расчету концентраций в руководстве по эксплуатации генератора ГГС-Т [8]:

$$K = \frac{G}{Q_B + Q_{осв}}, \quad (1)$$

где K – концентрация гидразин-гидрата на выходе смесительной камеры, $мг/м^3$; G – производительность ИМ, $мкг/мин$; Q_B – выходной объемный расход ГГС-Т на штуцере «ВЫХОД», $дм^3/мин$; $Q_{осв}$ – расход осушенного воздуха, регулируемый РРГ-12 (№ 2), $дм^3/мин$.

Полученные расчетные данные представлены в таблице 1. Расчет объемных расходов производился для трех концентраций гидразин-гидрата: 0,25; 0,5 и 1,0 мг/м³.

Таблица 1. Расчет объемных расходов для создания концентраций гидразин-гидрата

№	K, мг/м ³	Q _в , дм ³ /мин	Q _{осв} , дм ³ /мин
1	0,25	3	2,84
2	0,5	2	0,92
3	1	0,7	0,76

Часть газового тракта, по которой проходит газовая смесь, содержащая пары гидразин-гидрата, сделана из фторопласта для предотвращения сорбции этого вещества на внутренних стенках трубок и, соответственно, уменьшения количества гидразин-гидрата, поступавшего в смесительную камеру. Перед началом работы внутренняя полость трубок, составляющих газовый тракт, а также смесительная камера были промыты ацетоном и продуты азотом ОСЧ.

Сброс остаточной концентрации гидразин-гидрата с выхода камеры МДП-сенсора и с тройника, через который газовая смесь поступала на входной штуцер камеры, осуществлялся в вытяжной шкаф.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используя возможности разработанной установки, на МДП-сенсор подавались газовые смеси, содержащие три различных концентрации гидразин-гидрата в диапазоне от 2,5 до 10 ПДК р.з. Исследования проводились с двумя сенсорами со структурой Pd-SiO₂-Si (73-4 и 73-8, где «73» обозначает номер партии, а «4» и «8» - номер сенсора в партии). Сенсоры были отобраны из одной партии (10 шт.) случайным образом. Были измерены статические характеристики сенсоров (зависимости отклика от подаваемой концентрации), которые показаны на рисунке 4.

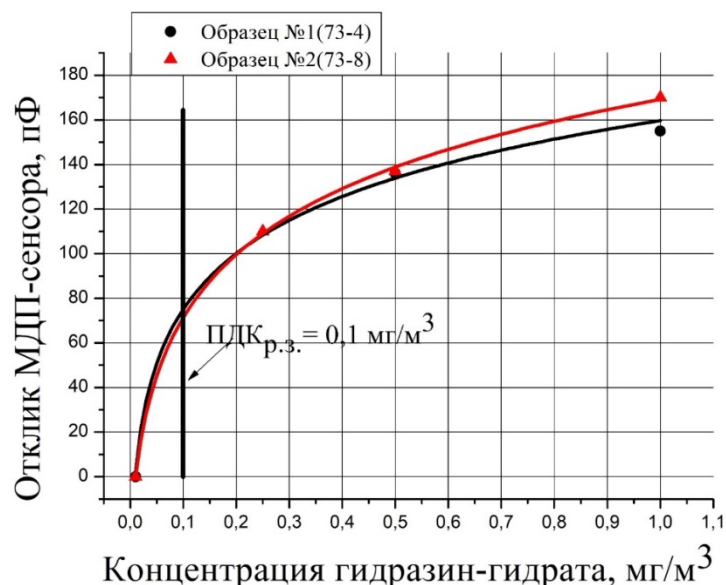


Рис. 4. Статические характеристики исследованных сенсоров.

Как видно из представленных данных, статические характеристики МДП-сенсоров имеют логарифмический вид и в диапазоне от 0 до 1 ПДК р.з. точность измерения концентрации максимальна. При этом статические характеристики практически совпадают для двух используемых сенсоров, что позволяет предположить, что чувствительность сенсоров к парам гидразин-гидрата в пределах одной партии примерно одинакова.

Минимально обнаружимая концентрация гидразин-гидрата при помощи используемых МДП-сенсоров составляет $0,005 \text{ мг/м}^3$ (в лабораторных условиях), что в 20 раз меньше ПДК р.з. Значение минимально обнаружимой концентрации рассчитано как отношение утроенного размаха шумов платы, используемой для измерения емкости МДП-сенсора (1,5 пФ), к измеренному значению чувствительности используемых сенсоров к парам гидразин-гидрата (70 пФ/ПДК р.з.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных экспериментов позволяют утверждать, что концентрации гидразин-гидрата могут быть обнаружены при помощи МДП-сенсора, при этом минимально обнаруживаемая концентрация составляет $0,005 \text{ мг/м}^3$ (в лабораторных условиях), причем максимальная чувствительность достигается в диапазоне от $0,005$ до $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что на основе МДП-сенсора может быть создан газоанализатор для обнаружения концентраций гидразин-гидрата в воздухе. В дальнейшем планируется разработка и испытания серийного прибора на основе МДП-сенсора для детектирования концентраций паров гидразин-гидрата в воздухе.

Список литературы:

1. Кузнецов В.В. // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 9. С. 1429.
2. Honeywell MSTox 9001 – газоанализатор токсичных газов персональный однокомпонентный. DataSheet.
3. Газоанализаторы СФГ-М. Руководство по эксплуатации. МЕКВ.413322.006.РЭ.
4. Zuchao M., Bin L., Mao L. // International Journal of Electrochemical Science. 2017. No.12. P. 10269.
5. Zhou B. Yang J., Jiang X. // Mater. Lett. 2015. V. 159. P. 362.
6. Николаев И.Н., Литвинов А.В., Емелин Е.В. // Чувствительность МДП-сенсоров к концентрациям различных газов. Научная сессия МИФИ 2005. Сборник научных трудов. Т. 4. С. 197.
7. Николаев И.Н., Литвинов А.В., Емелин Е.В. // Датчики и системы. 2006. № 7. С. 66.
8. Рабочие эталоны 1-го разряда – генераторы газовых смесей ГГС модификации ГГС-Р, ГГС-Т и ГГС-К. Руководство по эксплуатации. ШДЕК 418313.009.РЭ.

References:

1. Kuznetsov V.V. // Russian Journal of General Chemistry. 2016. V. 86. No. 9. P. 2000. doi: 10.1134/S1070363216090048.
2. Honeywell MSTox 9001 - single-component personal toxic gas monitor. DataSheet.
3. Gas analyzers SFG-M. Manual. MEKV.413322.006.RE [in Russian].

4. *Zuchao M., Bin L., Mao L.* // International Journal of Electrochemical Science. 2017. No.12. P. 10269.
5. *Zhou B. Yang J., Jiang X.* // Mater. Lett. 2015. V. 159. P. 362.
6. *Nikolaev I.N., Litvinov A.V., Emelin E.V.* Sensitivity of MIS-sensors to concentrations of various gases // Scientific session MEPhI, 2005. Collection of scientific papers. 2005. V. 4. P. 197 [in Russian].
7. *Nikolaev I.N., Litvinov A.V., Emelin E.V.* // Sensors and systems. 2006. No. 7. P. 66 [in Russian].
8. The working standards of the 1st category – generators of gas mixtures GGS modification: GGS-R, GGS-T and GGS-K. Manual. ShDEK 418313.009.RE [in Russian].