

Politechnika Wrocławska
Wydział Inżynierii Środowiska

***Oznaczanie lotnych związków organicznych
półprzewodnikowymi czujnikami gazów
w obecności interferentów***

Streszczenie rozprawy doktorskiej
mgr inż. Marek Badura
Promotor: dr hab. Andrzej Szczurek

Słowa kluczowe:
jakość powietrza wewnętrznego
system czujnikowy
matryca czujników
kalibracja
pomiar

Jakość powietrza wewnętrznego jest jednym z kluczowych czynników wpływających na zdrowie człowieka. Do oceny jakości powietrza w środowiskach wewnętrznych konieczne jest przede wszystkim pozyskanie informacji o zanieczyszczeniach biologicznych, fizycznych oraz chemicznych. W tej ostatniej grupie na szczególną uwagę zasługują lotne związki organiczne (LZO). Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r. (Dz. U. 2007, nr 11, poz. 72), lotny związek organiczny oznacza jakikolwiek związek organiczny o początkowej temperaturze wrzenia mniejszej lub równej 250 °C, mierzonej w warunkach ciśnienia normalnego 101,3 kPa. Różnorodność źródeł emisji tych substancji oraz ich niekorzystny wpływ na organizmy żywe uzasadniają potrzebę uzyskiwania jakościowej i ilościowej informacji na ich temat.

Obecnie istnieje wiele metod przeznaczonych do oznaczeń lotnych związków organicznych, choć wybór odpowiedniej nie jest łatwym zadaniem. W przypadku LZO należy mieć na uwadze fakt, że zazwyczaj spotykane są one w wieloskładnikowych mieszaninach. Często sytuacją jest występowanie LZO pochodzących z różnych grup o odmiennych właściwościach. Dodatkowo związki te występują w bardzo różnorodnych stężeniach. Wiele z dostępnych obecnie przyrządów pozwala na wykonywanie dokładnych i precyzyjnych oznaczeń takich zanieczyszczeń. Jednocześnie zaawansowane technicznie instrumenty obarczone są wysokimi kosztami zakupu i eksploatacji, co znacznie ogranicza ich powszechne stosowanie. Poszukiwane są zatem nowe, alternatywne, metody pozyskiwania informacji o środowisku. Duże nadzieje wiąże się w tym zakresie z technikami czujnikowymi.

Popularność w pomiarach gazów zdobyły czujniki półprzewodnikowe. Są to urządzenia, w których sygnał pomiarowy powstaje na skutek zmiany przewodnictwa elektrycznego, którą wywołuje atmosfera gazowa otaczająca te elementy. Stosowane obecnie technologie pozwalają na wytwarzanie półprzewodnikowych warstw chemicznie czułych na masową skalę, niskim kosztem. Czujniki półprzewodnikowe mają nieskomplikowaną budowę oraz prosty sposób użytkowania, małe rozmiary i niewielki ciężar, są wytrzymałe mechanicznie, a ich czas „życia” osiąga kilka lat. Posiadają również dobre parametry pomiarowe, takie jak stosunkowo wysoka czułość i właściwości dynamiczne skutkujące szybkim czasem odpowiedzi. Użytkowanie czujników półprzewodnikowych wiąże się jednak także z pewnymi problemami. Ze względów pomiarowych bardzo niekorzystna jest przede wszystkim ich niewielka selektywność. W praktyce oznacza to, że czujniki te są podatne na działanie interferentów. Pod tym określeniem należy rozumieć substancje dodatkowe, obecne w badanych próbach i wpływające na sygnały pomiarowe. W przypadku czujników

półprzewodnikowych jako interferenty traktować można inne lotne związki organiczne, które są obecne w analizowanych próbach, a nie są celem oznaczenia. Najważniejszym jednak interferentem, występującym w rzeczywistych próbach gazowych, jest para wodna.

Celem rozprawy było opracowanie metody pomiarów lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów, przy uwzględnieniu obecności interferentów w próbach gazowych.

Możliwości i ograniczenia czujników półprzewodnikowych w oznaczaniu LZO w obecności substancji interferujących zaprezentowano na podstawie wyników przeprowadzonych badań laboratoryjnych. Przeanalizowano przypadki mieszanin powietrza z toluenem (analit) i parą wodną (interferent), benzenem (analit) i parą wodną (interferent) oraz powietrza suchego z toluenem i benzenem, w których składniki te rozważano jako anality bądź jako interferenty. W skład stanowiska badawczego wchodziły dwa bloki czujników, tworzące dwie niezależne matryce czujnikowe. Każda matryca składała się z 18 półprzewodnikowych sensorów Taguchi Gas Sensors (TGS) firmy FIGARO. Do badań wytypowano czujniki TGS z dwóch serii oferowanych przez producenta: serii 800 (czujniki wykonane w technologii ceramicznej) oraz serii 2000 (czujniki wykonane w technologii sitodruku). Przyjęta procedura pomiarowa wykorzystywała dynamiczny tryb pracy matrycy, w którym zmianom podlegały warunki ekspozycji czujników.

W pracy przedstawiono problem ograniczonej selektywności – pokazano zmiany sygnałów czujnikowych, wywoływane przez interferenty. Stwierdzono również występowanie liniowych zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów mieszanin jedynie w niewielkich zakresach stężeń. Nie wykazano addytywności sygnałów czujnikowych, przedstawiono natomiast istnienie pewnego rozrzutu wskazań czujników. Stwierdzono, że poszczególne modele czujników różniły się rozrzutem sygnałów wyjściowych. Co więcej, poszczególne egzemplarze tego samego modelu cechowały się różną powtarzalnością, a nawet zdecydowanie odmiennym charakterem zależności między sygnałami a stężeniami komponentów mieszanin. Przedstawiono zatem problem braku powtarzalności wykonania i powtarzalności działania czujników półprzewodnikowych. Ponadto czujniki wykonane tradycyjną technologią ceramiczną lepiej sprawdzały się w założonym zadaniu pomiarowym.

Opisane problemy pomiarowe pozwoliły na sformułowanie założeń koniecznych do opracowania metody pomiarów lotnych związków organicznych za pomocą matryc czujnikowych. Stwierdzono, że oznaczanie LZO za pomocą systemu opartego na półprzewodnikowych czujnikach gazów może odbywać się tylko i wyłącznie po jego odpowiedniej kalibracji. Jako warunki konieczne do wykonania tej operacji przyjęto obecność

interferentów w mieszaninach wzorcowych oraz wykonywanie kalibracji dla zakresów, w których zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów próbki mogą być z dobrym przybliżeniem opisywane funkcjami liniowymi. Wykonana analiza danych pomiarowych wykazała, że oznaczanie lotnych związków organicznych w obecności interferentów możliwe jest za pomocą systemów opartych na matrycach czujników gazów, w których konkretne zadania pomiarowe realizowane są za pomocą wybranych do tych celów kombinacji czujnikowych oraz sygnałów pozyskanych w ściśle określonych momentach czasowych założonej procedury pomiarowej. Według przyjętej metody, oznaczanie LZO odbywało się wyłącznie w przedziałach liniowych zależności sygnałów czujnikowych od stężeń składników próbek gazowych.

Na podstawie rezultatów analizy danych stwierdzono, że podczas pomiarów LZO w obecności interferentów należy liczyć się z błędami pomiarowymi na poziomie kilku/kilkunastu procent zakresu pomiarowego systemu. W rozważonych przypadkach pomiarów lotnego związku organicznego w powietrzu zawierającym parę wodną uzyskiwano na ogół średnie błędy pomiarowe na poziomie niższym od 10 % zakresu pomiarowego, błędy maksymalne z kolei na poziomie 30 % zakresu. Natomiast podczas oznaczania lotnego związku organicznego w powietrzu zawierającym inny związek z tej grupy, podobne rezultaty osiągnąć zazwyczaj wtedy, gdy oznaczany związek przeważał ilościowo nad interferentem.

Opracowana metoda pomiarów LZO została zweryfikowana na podstawie prób gazowych pobranych w czasie procesu technologicznego (procesy stabilizacji/zestawiania gleb zanieczyszczonych rozpuszczalnikami organicznymi). Pomiarów prowadzonych z wykorzystaniem wykalibrowanej matrycy czujnikowej stanowiły alternatywę (przede wszystkim pod względem finansowym) do jednej z tradycyjnych technik pomiarowych LZO (detekcji płomieniowo-jonizacyjnej). Stwierdzono tym samym możliwość oznaczania lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów przy pomocy metody uwzględniającej obecność interferentów.