
СРЕДСТВА ИНДИКАЦИИ И МОНИТОРИНГА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА, ВОДЫ И ПОЧВЫ

*А.В. Рожнов, П.И. Абрамов, А.Г. Варкалов, Л.В. Круглова,
Е.М. Литвиненко*

ЗАО «Центр СК - Вектор», г. Москва

Современное техническое и технологическое состояние промышленных предприятий, связанных с опасным производством, экологическая обстановка, опасность проведения террористических актов требуют создания современных средств контроля параметров окружающей среды. В статье описывается система индикации и мониторинга атмосферного воздуха, воды и почвы, отвечающая требованиям быстродействия, селективности, портативности и автономности, устойчивости к воздействию внешних факторов различной природы, предназначенная для решения указанной задачи.

Ключевые слова: контроль окружающей среды, идентификация веществ, мониторинг воздуха, воды и почвы, дрейф-спектрометрия, поверхностная ионизация, адсорбция, полупроводник.

The present technical and technological conditions of the industrial enterprises having hazardous manufacturing processes, as well as the modern ecological situation and the danger of terrorist attacks, are requiring the development of modern means of environment parameters monitoring. The article presents the system of indication and monitoring of atmospheric air, water and soil, complying with the requirements for speed, selectivity, portability and autonomy, resistance against the influence of external factors of various kinds, intended for solving the specified problem.

Keywords: environment monitoring, substances identification, air, water and soil monitoring, drift-spectrometry, superficial ionization, adsorption, semiconductor.

Введение

Государственная политика в области обеспечения химической безопасности направлена на последовательное снижение до минимально приемлемого уровня риска воздействия опасных химических факторов на население, производственную и социальную инфраструктуру и экологическую систему.

Решение задач по снижению воздействия опасных химических факторов достигается путем создания государственной системы химической безопасности, предусматривающей категорирование, прогнозирование, предупреждение угроз химической безопасности и ликвидацию последствий.

Приоритетным направлением в области совершенствования промышленной политики является проведение комплекса мероприятий по развитию систем, средств и методов контроля и технической диагностики объектов и оборудования.

Задача обеспечения химической безопасности на предприятиях в рабочих, аварийных и

критических ситуациях решается путем создания нового поколения аналитической техники, интегрированной в информационно-справочную систему, позволяющей обеспечить снижение уровня рисков воздействия опасных химических факторов на биосферу, техногенную и экологическую систему, включая террористические проявления с использованием имеющегося и потенциального химического оружия.

Разработка средств (систем) индикации и мониторинга атмосферного воздуха, воды и почвы, отвечающих современным требованиям и параметрам аналитического контроля, таким как быстродействие, селективность, портативность и автономность, устойчивость к воздействию внешних факторов различной природы, является важной задачей для обеспечения химической и биологической безопасности РФ.

Основная задача разрабатываемых технических средств индикации – оперативное обнаружение и заблаговременное оповещение населения, персонала объектов и личного состава войск и формирований гражданской обороны о

наличии токсичных веществ в воздухе, воде и почве. Технические средства индикации активно используются для проведения экологического мониторинга, контроля эффективности специальной обработки, управления средствами коллективной защиты, решения задач, имеющих большое значение для обеспечения химической защиты населения и объектов в условиях химического заражения.

Методы и средства анализа токсичных химикатов

Для реализации количественного анализа токсичных химикатов в разрабатываемых средствах химической разведки и контроля применяются физические и физико-химические методы, основанные на масс-спектрометрии, дрейф-спектрометрии, газовой хроматографии, количественном анализе с применением датчиков поверхностной акустической волны, полупроводниковых адсорбционных датчиков.

В разрабатываемом техническом средстве индикации для решения задачи анализа токсичных химикатов в воде и почве применен метод, основанный на дрейф-спектрометрии с селективной поверхностной ионизацией органических молекул.

Распознавание химических объектов в дрейф-спектрометрическом анализаторе осуществляется путем разделения ионов вещества по виду зависимости коэффициентов подвижности ионов от величины напряженности электрического поля при использовании переменного периодического, несимметричного по полярности, электрического поля специальной формы с использованием цилиндрической дрейф-камеры.

В качестве источника ионов органических молекул применяется поверхностно-ионизационный термоэмиттер ионов, формирующий ионные пучки с одним типом заряда ионов (положительным, нескомпенсированным), являющийся основным элементом прибора и определяющий надежность, достоверность и долговечность дрейф-спектрометра в целом. Нескомпенсированный ионный пучок проявляет действия объемного заряда ионов на характер их движения в области термоэмиттера ионов, в канале транспортировки ионов анализатора дрейфовой подвижности ионов и в области коллектора ионов.

Наиболее эффективным, с точки зрения отбора ионного тока с поверхности термоэмиттера и с технологической точки зрения, является выбор плоской конфигурации поверхности термоэмиттера. С учетом данного обстоятельства выбрана конструктивная схема построения дрейф-спектрометра (рис. 1). Анализируемая проба М подается в потоке транспортирующего газа Q_1 , подхватывается газом-носителем (воздух) Q и попадает на поверхность селективного термоэмиттера ионов (1), нагретого до рабочей температуры подогревателем (2). Ионный пучок формируется линзой (3), поступает в область анализатора (4) и далее регистрируется коллектором ионов (5), расположенным внутри супрессора ионов (6). Материал термоэмиттера ионов обеспечивает селективную поверхностную ионизацию молекул из классов аминов, нитросоединений, соединений на основе фосфора, серы или мышьяка. Величина тока ионов в цепи термоэмиттера определяет наличие и концентрацию указанных классов веществ в потоке газа-носителя, а величина тока в цепи коллектора – тип и концентрацию веществ в рамках указанных классов.

Разработка образца прибора для обнаружения токсичных химикатов в воде и почве

Теоретические обоснования и экспериментальные исследования показали возможность использования поверхностно-ионизационного дрейф-спектрометра «поперечного» типа для одновременного определения нескольких независимых физико-химических характеристик, яв-

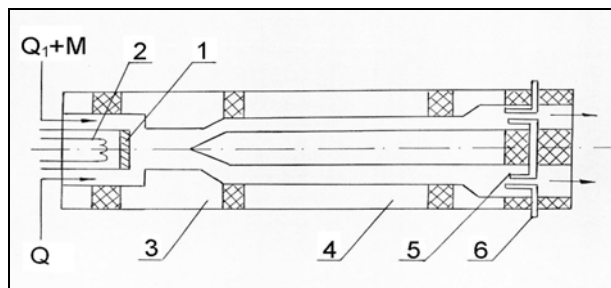


Рис. 1. Схема построения дрейф-спектрометра с поверхностно-ионизационным термоэмиттером ионов. М – анализируемая проба, Q_1 – поток транспортирующего газа, Q – газ-носитель (воздух); 1 – поверхность селективного термоэмиттера ионов, 2 – подогреватель, 3 – линза, 4 – область анализатора, 5 – коллектор ионов, 6 – супрессор ионов

ляющихся индивидуальными для органических молекул. Разработанные материалы термоэмиттера для ионизации соединений на основе азота, серы, фосфора и мышьяка, нечувствительные к колебаниям влажности воздуха, обладают высокими и стабильными значениями эффективности поверхностной ионизации органических соединений. Предложенная схема входной части прибора «термоэмиттер – первый коллектор – узел ввода пробы» позволяет определять подвижность ионов в области термоэмиттера ионов и величину энергии активации ионизации органических молекул; прибор в целом, построенный по схеме «термоэмиттер – дрейф-камера – второй коллектор», позволяет определять подвижность ионов в области дрейф-камеры, параметры ионизации, а также идентифицировать тип органических молекул.

На основе спектрометра коаксиального типа разработан и испытан макетный образец прибора МАК-ВП. Результаты испытаний образца позволили разработать технические решения трех модификаций приборов для обнаружения отравляющих, наркотических и взрывчатых веществ.

Реализованный принцип идентификации с использованием дрейф-спектрометра с поверхностно-ионизационным ионизатором в приборе МАК-ВП обеспечивает чувствительность на уровне 10^{-14} г/см³. Внешний вид макетного образца прибора МАК-ВП приведен на рис. 2.

Методы и средства анализа токсичных химикатов в воздухе

Для решения задачи анализа токсичных химикатов в воздухе применен метод кинетического анализа на основе наноразмерных полупроводниковых адсорбционных датчиков и сформированных на их основе аналитических систем.

Полупроводниковые адсорбционные датчики обеспечивают измерение изменения электропроводности газочувствительного слоя при активированной хемосорбции на его поверхность молекул из газовой фазы.

В качестве чувствительных слоев используются нанодисперсные оксиды переходных металлов (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и др.) с ярко выраженными полупроводниковыми свойствами, обога-

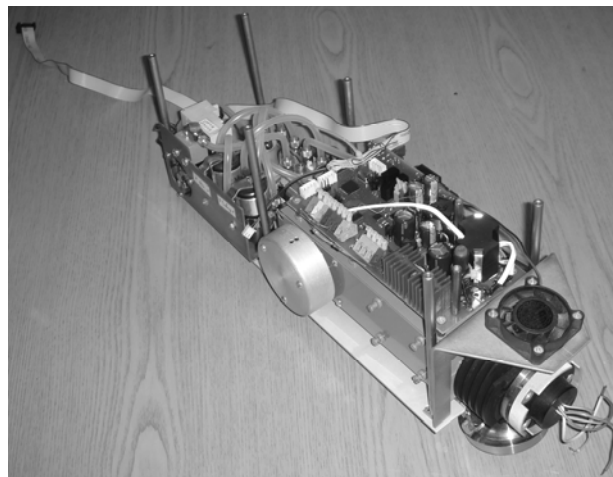


Рис. 2. Внешний вид макетного образца прибора МАК-ВП



Рис. 3. Растровое изображение чувствительного слоя (SnO_2) полупроводникового адсорбционного датчика с увеличением $\times 50000$

щенные сурьмой и легированные катализаторами на основе Pb, Pd, Ag, Co, Mn и др. Развитая структура поверхности формируемых материалов газочувствительного слоя достигается технологическими приемами и составляет 60–90 м²/г. Растровые изображения поверхности газочувствительного слоя приведены на рис. 3.

Принцип действия полупроводниковых адсорбционных датчиков основан на измерении изменения электропроводности газочувствительного слоя. В атмосфере кислорода без примесей значение электропроводности газового сенсора стабильно и определяется концентрацией носителей заряда, переброшенных из валентной зоны в зону проводимости при заданной температуре. При адсорбции молекул вещества из газовой фа-

зы на поверхность газочувствительного слоя нарушается равновесное значение тока в зоне проводимости и происходит либо увеличение концентраций носителей заряда (в случае хемосорбции газа-донора), либо снижение их концентрации (в случае хемосорбции газа-акцептора). Изменения концентрации носителей определяют аналитический отклик датчика, который зависит от химического состава аналита и его концентрации.

Управление селективностью и чувствительностью газочувствительного слоя достигается введением в состав полупроводника металлов-катализаторов и управляемым нагревом, который позволяет поддерживать температуру поверхности датчика в диапазоне от 100 до 800°C с высокой точностью.

Применение полупроводниковых адсорбционных датчиков позволяет, во-первых, провести миниатюризацию проектируемых приборов, во-вторых, расширить класс определяемых веществ на качественном уровне, а также проводить количественный анализ с удовлетворительной погрешностью. Использование полупроводниковых адсорбционных датчиков и специальных методов обработки результатов измерений позволяет реализовать как пороговые, так и количественные методы аналитического контроля широкого спектра паров токсичных веществ и газов различного химического состава.

Применяемые полупроводниковые адсорбционные датчики, изготовленные на основе ок-

сидов переходных металлов, наиболее полно соответствуют современным требованиям аналитического контроля.

Полупроводниковые адсорбционные датчики характеризуются высокой чувствительностью, достаточным быстродействием и малым энергопотреблением.

Основным недостатком полупроводниковых датчиков является низкая селективность к веществам-аналитам. Повышение селективности достигается формированием мультисенсорных систем из датчиков, легированных разными металлами-катализаторами, и вариацией температур нагрева в широком диапазоне. Таким образом, количество датчиков, составляющих мультисенсорную систему, определяет число степеней свободы по параметрам селективного обнаружения.

Используемые физико-химические принципы детектирования сигналов сочетаются с современными микроэлектронными технологиями, что обуславливает низкую стоимость изделий при их массовом производстве и высокие технические и энергосберегающие характеристики [1, 2].

Разработка газоанализатора на основе полупроводниковых датчиков

В результате проведенных исследований разработана технологическая схема получения полупроводниковых газочувствительных материалов, обладающих селективными каталитическими свойствами. Для повышения селективности применены сложные гетероструктуры n-SnO₂, обогащенные Sb, обеспечивающей активационные барьеры на гетерограницах поликристаллов. Подобные структуры использованы для создания датчиков резистивного типа с температурным управлением ширины запрещенной зоны [3].

Полупроводниковые адсорбционные датчики

Конструкции микрочипов полупроводниковых датчиков

Тип конструкции	Характеристики
Тип 1 (рис. 4а)	Максимальная мощность – 1500 мВт Коэффициент рассеяния энергии – 25% Смещение энергии активации – от 4 до 0,8 эВ Рабочая температура – от 30 до 800°C
Тип 2 (рис. 4б)	Максимальная мощность – 1200 мВт Коэффициент рассеяния энергии – 20% Смещение энергии активации – от 4 до 0,5 эВ Рабочая температура – от 50 до 500°C
Тип 3 (рис. 4в)	Максимальная мощность – 100 мВт Коэффициент рассеяния энергии – 5% Смещение энергии активации – от 4 до 0,1 эВ
Тип 4 (рис. 4г)	Максимальная мощность – 2000 мВт Коэффициент рассеяния энергии – 40% Смещение энергии активации – от 4 до 1 эВ Рабочая температура – от 30 до 500°C

резистивного типа, изготовленные по толсто-пленочной технологии, конструктивно образуют сложные системы (таблица, рис. 4).

Технология изготовления включает следующие этапы:

– на диэлектрическую подложку типа ВК-96 (Al_2O_3) с каждой стороны методом трафаретной печати наносятся электрические контакты, нагревательный элемент и чувствительный слой. Контактные группы и нагревательный элемент формируются из проводящих и резистивных серебро- и золотосодержащих паст. Паста для на-

несения газочувствительного слоя изготавливается из синтезированных оксидов;

– после нанесения функциональной группы проводится спекание пасты на подложке при температуре $850^{\circ}C$;

– каждая подложка разрезается лазером на отдельные элементы, которые устанавливаются в рабочий корпус с помощью термоконтактной сварки. Корпуса рассчитаны на установку 1, 2 и 4 газочувствительных элементов.

Потребляемая энергия полупроводникового адсорбционного датчика расходуется на нагрев

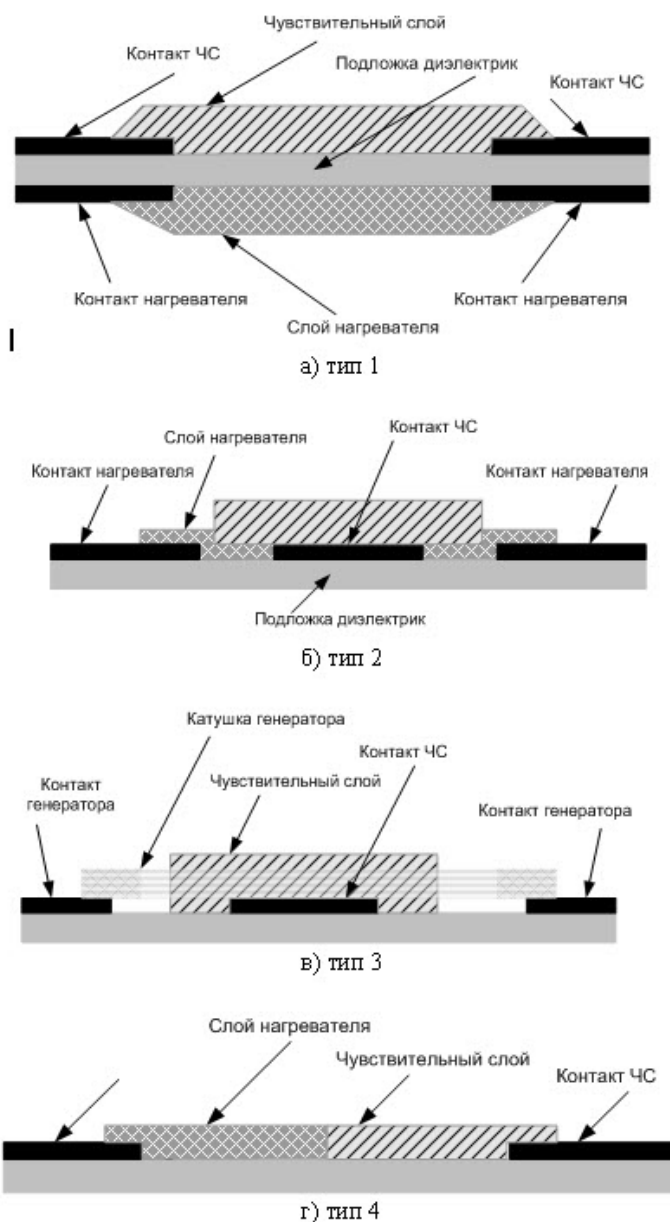


Рис. 4. Типы конструкций микрочипов полупроводниковых датчиков (характеристики типов приведены в таблице, ЧС – чувствительный слой)

чувствительного слоя до определенной (для каждого конкретного анализата) температуры, при которой проводится измерение падения напряжения на датчике, включенном в мостовую схему, сбалансированную измерительным сопротивлением [4].

С помощью полупроводниковых адсорбционных датчиков определен ряд веществ, относящихся к токсичным, сильнодействующим ядовитым, отравляющим и взрывоопасным. В настоящее время составлен перечень, состоящий из 289 веществ, для которых исследованы и определены условия обнаружения с помощью полупроводниковых датчиков, включенных в газосигнализаторы и анализаторы.

Газосигнализаторы, в которых применяются полупроводниковые датчики, построены по единой структуре, позволяющей обеспечить высокие аппаратные и аналитические характеристики (рис. 5).

По предложенной структуре разрабатываются газоаналитические модули МГА (стационарные) и портативные газосигнализаторы КП-ГСА (носимые).

Создание автоматизированной системы мониторинга атмосферного воздуха, воды и почвы

Для предотвращения быстро развивающихся аварийных процессов и прогнозирования возникновения аварий, вызванных утечками технологических сред, микроэлектронные чувствительные элементы объединены в автоматизированную систему мониторинга. Датчики, благодаря небольшим размерам и высокой степени защищенности, располагаются в непосредственной близости от потенциально опасных элементов технологических схем, что существенно снижает запаздывание в измерительной схеме «утечка–датчик».

В настоящее время к созданию автоматизированных систем мониторинга предъявляется ряд весьма жестких требований экономического и технологического характера. Система должна соответствовать предъявляемым на объекте требованиям по управлению, иметь возможность модернизации и наращивания. При этом конечный пользователь системы должен иметь возможность обслуживать и модифицировать ее без участия разработчика при минимальных затратах.

Наилучшим образом задача построения автоматизированных систем мониторинга объекта промышленности решается путем применения программируемых контроллеров, совмещенных с приборами химического контроля, передачи по цифровым кана-



Рис. 5. Структура газоанализатора

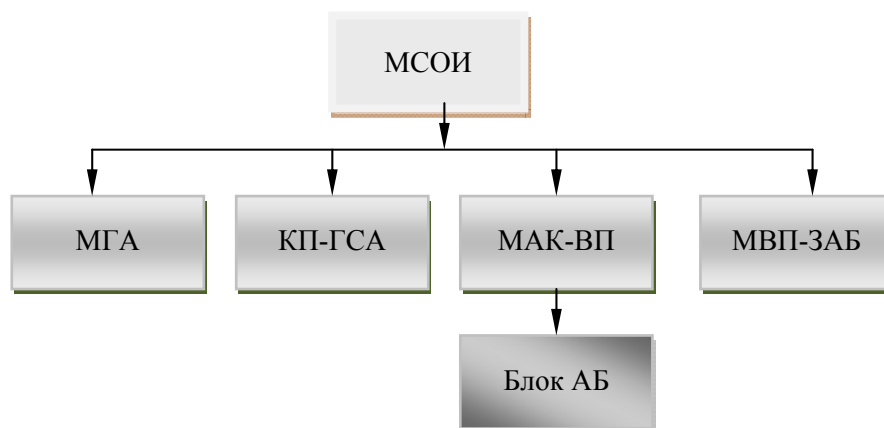


Рис. 6. Структурная схема комплекса КХИМ. МСОИ – модуль сбора, обработки информации; МГА – модуль газовый аналитический; КП-ГСА – комплект портативных газосигнализаторов; МАК-ВП – аналитический модуль контроля химического заражения воды и почвы; МВП-ЗАБ – модуль внешнего питания и зарядки аккумуляторных батарей; Блок АБ – блок аккумуляторных батарей

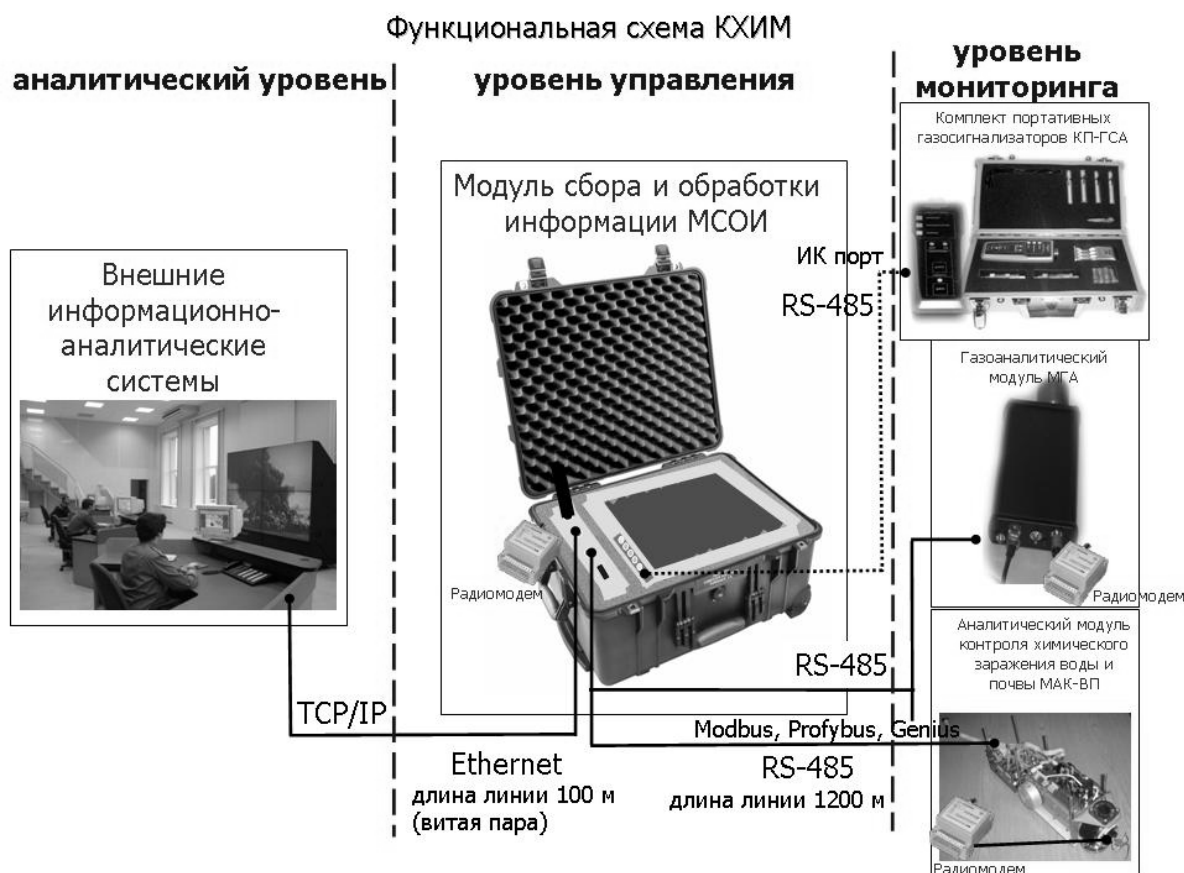


Рис. 7. Функциональная схема комплекса КХИМ

лам связи с отображением информации о состоянии приборов на операторских панелях и персональных компьютерах.

Система мониторинга имеет структуру, позволяющую гибко подбирать конфигурацию и обеспечивающую оперативное восстановление

системы в случае выхода ее из строя. Исходя из этого, разработано модульное построение комплекса химической индикации и мониторинга атмосферного воздуха, воды и почвы – КХИМ (рис. 6). Данные газоаналитического модуля МГА и аналитического модуля контроля химического заражения воды и почвы МАК-ВП передаются на модуль сбора и обработки информации МСОИ. Результаты измерений индицируются на дисплее. Передача информации мониторинга с запоминающего устройства комплекта портативных газосигнализаторов КП-ГСА производится непосредственно в месте размещения модуля сбора и обработки информации.

МСОИ осуществляет также хранение и передачу информации в информационно-аналитические системы промышленных предприятий и структуры органов ликвидации последствий техногенных аварий и катастроф. Питание комплекса осуществляется от модуля внешнего питания и зарядки аккумуляторных батарей МВП-ЗАБ.

Комплекс химической индикации и мониторинга атмосферного воздуха, воды и почвы имеет трехуровневую структуру управления (рис. 7).

Первый уровень – мониторинг. Газоаналитический модуль МГА и аналитический модуль контроля химического заражения воды и почвы МАК-ВП осуществляют сбор и передачу данных химической индикации по запросу на модуль сбора и обработки информации МСОИ. Комплект портативных газосигнализаторов КП-ГСА накапливает информацию на внутренней флэш-памяти.

Второй уровень – управление. Данные химической индикации и мониторинга регистрируются в модуле сбора и обработки информации МСОИ, результаты измерений отображаются на дисплее оператора на электронной карте (схеме) района проведения мониторинга. МСОИ осуще-

ствяет хранение данных мониторинга и передачу на высший уровень.

Третий уровень – аналитический. Информация с модуля сбора и обработки информации МСОИ поступает в информационно-аналитическую систему промышленных предприятий и структуры органов ликвидации последствий техногенных аварий и катастроф. Кроме того, на третьем уровне осуществляется прогнозирование обстановки и осуществление поддержки принятия решения.

Выводы

Определены и обоснованы пути создания новых и высокоэффективных в отношении индикации и идентификации широкой гаммы токсичных веществ технических средств (систем) индикации и мониторинга атмосферного воздуха, воды и почвы, работоспособных в широком диапазоне воздействующих факторов химической, механической, термической и другой природы, разработана структура системы непрерывного мониторинга параметров окружающей среды.

Список литературы

1. Евтюгин Г.А., Будников Г.К., Галяметдинов Ю.Г., Сунцов Е.В. Амперометрическое определение эфиров тиохолина в присутствии бутирилхолинэстеразы // Ж. анал. химии. – 1996. – Т. 51, № 4. – С. 424–427.
2. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. – М.: Мир, 1986. – 363 с.
3. Власов Ю.Г., Колодников В.В., Ермоленко Ю.Е., Михайлова С.С. Химические сенсоры и развитие потенциометрических методов анализа жидких сред // Ж. анал. химии. – 1996. – Т. 51, № 8. – С. 805–816.
4. Оперативное детектирование взрывчатых веществ и скоростные полевые измерения. Состояние и перспективы развития ГХ. – СО РАН, Сб. переводов под общей редакцией В.М. Грузнова. – Новосибирск, 1998. – 222 с.