

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Методичні вказівки щодо виконання лабораторних робіт

з курсу „Фізичні основи сенсорики”

(для підготовки бакалаврів за напрямком 6.050801 «Мікро- та наноелектроніка»)

Київ 2013

Методичні вказівки щодо виконання лабораторних робіт з курсу "Фізичні основи сенсорики" (для підготовки бакалаврів за напрямком 6.050801 «Мікро- та наноелектроніка»). Укл. Коваль В.М. – Київ, 2013. – 35 с.

Укладач: к.т.н. Коваль Вікторія Михайлівна

Рецензент: к.т.н. Попов Антон Олександрович

Рекомендовано кафедрою мікроелектроніки,
протокол №3 від 18.09.2013 р.

ЗАГАЛЬНІ ВКАЗІВКИ ЩОДО ВИКОНАННЯ, ОФОРМЛЕННЯ ТА ЗАХИСТУ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Сенсори оточують нас повсюди – в побуті, транспорті, медицині, промисловості. Актуальність застосування сенсорів обумовлена потребою відслідковувати в реальному часі стан оточуючого середовища, промислового процесу, людського організму тощо. Якщо порівняти біологічну та технічну систему, то сенсори відіграють ту ж роль в технічній системі, що й органи відчуття людини. Сьогодні сенсори виготовляють і у вигляді окремо взятих портативних приладів (сенсори температури, вологості, тиску, концентрації, газові сенсори, рН-метри тощо), так і у складі завершених приладів та пристроїв (побутові прилади, транспортні засоби, промислове обладнання, засоби зв'язку тощо). Тому набуття теоретичних знань та практичних навичок роботи в області сенсорики є необхідним для випускника будь-якої технічної спеціальності.

Метою лабораторних робіт з курсу "Фізичні основи сенсорики" є ознайомлення на практиці з принципом дії ряду сенсорів та засвоєння методики вимірювання їх основних характеристик. Студентам пропонується виконати 5 лабораторних робіт, які присвячені терморезистивним сенсорам, діелектричним сенсорам вологи, ІЧ-сенсорам газу (рідини), гравіметричним сенсорам газу та електрохімічним сенсорам. В методичних вказівках до кожної роботи наведено короткі теоретичні відомості, опис лабораторного стенду, порядок виконання роботи, обробка результатів вимірювання та контрольні запитання.

Перед початком виконання лабораторної роботи, студент зобов'язаний уважно ознайомитись з методичними вказівками щодо виконання даної роботи. Проводити вимірювання студенти можуть лише після одержання дозволу керівника лабораторних занять. Під час виконання експериментальної частини роботи потрібно дотримуватись наступних правил:

- забороняється торкатися відкритих струмоведучих частин, що знаходяться під напругою, а також нагрітих частин вимірювального обладнання;
- зміни в схемі лабораторного стенду слід робити тільки після його відключення від джерела живлення;
- при виникненні несправності в приладах і устаткуванні негайно відключити джерело живлення і повідомити викладача;
- після закінчення роботи необхідно вимкнути вимірювальні прилади.

Під час лабораторної роботи студенти заносять отримані числові дані у таблиці. Наприкінці заняття результати лабораторної роботи потрібно надати викладачу на перевірку. Після затвердження викладачем лабораторна робота вважається виконаною.

На наступному лабораторному занятті студент надає викладачу оформлений звіт про виконання лабораторної роботи. Звіт повинен містити: короткий теоретичний опис роботи, блок-схему вимірювального стенду, хід виконання та результати лабораторної роботи (таблиці з результатами вимірювання, графічні залежності, розраховані коефіцієнти), а також висновки по роботі. Підготовка до захисту лабораторної роботи включає в себе підготовку звіту та ознайомлення з теоретичними відомостями, які викладені в методичних вказівках, лекційному матеріалі та в списку рекомендованої літератури. Оцінювання роботи студентів на лабораторних заняттях здійснюється на основі Положення про рейтингову систему оцінювання з курсу "Фізичні основи сенсорики".

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

Резистивні сенсори температури

Мета роботи – визначити залежність опору резистивного сенсора температури від відстані до джерела тепла.

Короткі теоретичні відомості

Сенсори температури є одними з найпоширеніших класів сенсорів у промисловості (приблизно 50% від загальної кількості первинних перетворювачів), що обумовлює існування великої кількості їх різновидів: металеві терморезистори, термістори, позистори, болометри, термопарні сенсори, термодіоди, термотранзистори, піроелектричні сенсори, теплові та фотонні сенсори.

Терморезистори – це резистивні елементи, виготовлені з провідникового або напівпровідникового матеріалу, в яких використовується залежність електричного опору матеріалу від температури. Відповідно до виду застосовуваного матеріалу розрізняють металеві та напівпровідникові терморезистори (термістори, позистори).

Температурна залежність питомого опору металу визначається, головним чином, довжиною вільного пробігу електронів:

$$\rho = \frac{h}{K \cdot q^2 \cdot n^{2/3} \cdot l_{cp}} \quad (1)$$

де l_{cp} – середня довжина вільного пробігу електрону, n – концентрація електронів, q – елементарний заряд, h – постійна Планка, K – стала.

Зі зростанням температури збільшується амплітуда коливання вузлів кристалічної ґратки, що призводить до зменшення довжини вільного пробігу електронів та зростання опору провідника. Тому для металів температурний коефіцієнт опору (ТКО) завжди приймає додатне значення. Для виготовлення металевих терморезисторів використовують платину, мідь, нікель, вольфрам, пермалой тощо.

Температурна залежність електропровідності напівпровідників має складніший характер і визначається температурними залежностями концентрації та рухливості носіїв заряду:

$$\sigma = q \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p) \quad (2)$$

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E_d}{2 \cdot k \cdot T}} \quad (3)$$

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{2 \cdot k \cdot T}} \quad (4)$$

де σ - питома електропровідність, q - елементарний заряд, n, p - концентрація електронів та дірок, μ_n, μ_p - рухливість електронів та дірок, $\Delta E_d, \Delta E_a$ – глибина залягання донорних та акцепторних домішок, k – стала Больцмана, T – температура.

В області низьких температур зі збільшенням температури зростає концентрація вільних носіїв заряду за рахунок іонізації домішок. При подальшому збільшенні температури концентрація вільних носіїв заряду практично не змінюється, оскільки всі домішки вже іонізовані, а ймовірність іонізації власних атомів ще дуже низька. Ця ділянка називається ділянкою виснаження домішок. При подальшому зростанні температури концентрація вільних носіїв заряду зростає за рахунок іонізації власних атомів.

Рухливість носіїв заряду обумовлюється процесами розсіювання носіїв заряду у напівпровідниках. При цьому розглядають 2 механізми розсіювання: розсіювання на теплових коливаннях ґратки та на іонізованих домішках:

$$\mu \approx T^{-\frac{3}{2}} \quad (5)$$

$$\mu \approx T^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

При зростанні температури амплітуда теплових коливань атомів ґратки зростає, при цьому зростає розсіювання носіїв заряду на них, тому рухливість носіїв заряду падає. Даний механізм розсіювання переважає за високих температур, а за низьких має нехтовно малий вплив.

За низьких температур домінуючий вплив здійснює розсіювання на іонізованих домішках, оскільки навіть за низьких температур більша частина домішкових атомів знаходиться в іонізованому стані. Кожний іон створює навколо себе електричне поле, яке притягує або відштовхує носії заряду, тобто відхиляє траєкторію їх руху. Чим вища температура, тим більша швидкість носія заряду, а, отже, меншим є час його перебування під впливом відхиляючого поля іонізованих домішків, а тому рухливість носіїв заряду зростає.

Однак рухливість носіїв заряду визначається також і концентрацією домішків: чим вища концентрація домішків, тим рухливість носіїв заряду менша. Слід зауважити, що в області високих температур вплив концентрації є незначним.

Оскільки температурна залежність рухливості описується більш слабкою степеневою функцією, а температурна залежність концентрації – експоненціальною функцією, то в загальному підсумку температурна залежність питомої електропровідності описується

температурною залежністю концентрації, а залежність рухливості від температури вносить свій вклад лише в області виснаження домішків.

Напівпровідникові терморезистори в залежності від того зростає чи зменшується їх опір при нагріванні поділяються відповідно на позистори та термістори.

Термістор – це напівпровідниковий терморезистор з від’ємним ТКО. Фізичні явища, які лежать в основі роботи термісторів: збільшення концентрації носіїв зарядів, збільшення інтенсивності обміну електронами між іонами зі змінною валентністю, фазові перетворення напівпровідникового матеріалу.

Перше явище лежить в основі роботи термісторів, виготовлених з монокристалів ковалентних напівпровідників (кремнію, германію, карбїду кремнію, з’єднань A^3B^5). Такі терморезистори працюють в області температур, що відповідає домішковій або власній електропровідності напівпровідника.

Найбільш поширені термістори виготовляються з порошків оксидів Mn, Fe, Ni, Cu, Zn та Co. Електропровідність таких матеріалів пов’язана з обміном електронів між сусідніми іонами.

В оксидах ванадію за температур фазового переходу (68 та – 110 °C) спостерігається зменшення питомого опору на декілька порядків, що також використовується в термісторах.

Позистор – це напівпровідниковий терморезистор з додатнім ТКО. Позистори виготовляють на основі кераміки з титанату барію з домішками La, Ce, Ta, Nb, Sb. Крім титаната барія, використовують також кремнієві позистори, які працюють в області виснаження домішків.

Напівпровідникові терморезистивні перетворювачі мають такі переваги порівняно з металевими терморезисторами: малі габарити, мала інерційність та висока чутливість. Однак напівпровідникові перетворювачі поступаються металевим в точності.

Термопарні сенсори температури працюють на основі ефекту Зеєбека, який полягає у виникненні термоЕРС в колі з двох різнорідних провідників чи напівпровідників, які називаються термоелектродами, якщо температура місця з’єднання електродів (так званий робочий або гарячий спай) та температура вільних (або холодних) кінців є різною. Як правило, термопара складається з двох послідовно з’єднаних пайкою або зварюванням металевих різнорідних провідників. У поєднанні з електровимірювальними приладами термопара утворює термоелектричний термометр, шкала якого градується безпосередньо в К або °C. Принцип дії таких термометрів оснований на вимірюванні термоЕРС термопари, один кінець якої термостатований (як правило, при 0°C), та співставленні цієї величини з табличними даними для

даної пари термоелектродів з метою визначення досліджуваної температури. Для виготовлення металевих термопарних сенсорів використовують наступні матеріали: хромель – алюмель, мідь – константан, залізо – константан тощо. Напівпровідникові термопарні сенсори температури також набувають значного поширення. Так, широко використовується термопара кремній – алюміній. Переваги кремнієвих термопар – це застосування традиційної інтегральної технології для виготовлення такого сенсору.

ІЧ-фотоприймачі можна поділити на два класи: теплові та фотонні. В теплових приймачах ІЧ випромінювання, яке поглинається, викликає нагрівання чутливого елементу, що в свою чергу викликає зміну певних характеристик детектора. В фотонних приймачах поглинуте ІЧ випромінювання призводить до переходів між енергетичними станами кристалу. Теплові приймачі характеризуються рівномірною чутливістю у досить широкому діапазоні ІЧ-спектру, однак мають невелику чутливість та швидкодію. Для фотонних приймачів характерним є селективність по спектру, однак високий рівень чутливості в цьому діапазоні та швидкодія.

Принцип дії ІЧ-фотоприймачів базується на основі основних законів поглинання та випромінювання твердих тіл, сформульованих для так званого абсолютно чорного тіла. Абсолютно чорне тіло (АЧТ) – це тіло, що поглинає все падаюче на нього електромагнітне випромінювання. Перший закон випромінювання Віна:

$$u_{\nu} = \nu^3 \cdot f\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (7)$$

де u_{ν} – густина енергії випромінювання, ν – частота випромінювання, T – температура тіла, що випромінює, f – функція, що залежить лише від частоти та температури.

Перший закон Віна є загальною формулою, з якої може бути виведений будь-який інший закон випромінювання, наприклад, закон Стефана-Больцмана, другий закон Віна, закон Планка, закон Релея-Джинса і т.д.

Другий закон Віна – частковий випадок першого закону Віна, справедливий лише в області високих частот:

$$u_{\nu} = \frac{8 \cdot \pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} \cdot e^{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}} \quad (8)$$

де h – стала Планка, c – швидкість світла.

Закон Релея-Джинса справедливий в області низьких частот:

$$E(\nu, T) = \frac{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T \cdot \nu^2}{c^2} \quad (9)$$

Цей закон передбачає квадратичну залежність спектральної густини випромінювання від частоти. При прямуванні частоти до нуля даний закон переходить в закон Планка:

$$I = \frac{2 \cdot h \cdot \nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}} - 1} \quad (10)$$

де $E(\nu, T)$ – спектральна густина випромінювання, I – інтенсивність випромінювання АЧТ.

Закон Планка визначає спектр випромінювання АЧТ. А закон Релея-Джинса та другий закон Віна є його крайніми випадками, які історично стали відомими раніше.

Загальна енергія теплового випромінювання визначається законом Стефана-Больцмана:

$$j = \sigma \cdot T^4 \quad (11)$$

де j – потужність на одиницю поверхні, що випромінює, σ - постійна Стефана-Больцмана.

Даний закон впливає із закону Планка шляхом інтегрування і говорить про те, що потужність випромінювання АЧТ, що припадає на одиницю площі поверхні, прямо пропорційна четвертій степені температури тіла. Для нечорних тіл приблизно можна записати, що:

$$j = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (12)$$

де ε – степінь чорноти, для всіх тіл $\varepsilon < 1$, для АЧТ $\varepsilon = 1$.

Із закону Планка шляхом диференціювання впливає закон зміщення Віна, який полягає в тому, що довжина хвилі, за якої енергія випромінювання АЧТ є максимальною, визначається формулою:

$$\lambda_{\max} = \frac{0,0028999}{T} \quad (13)$$

За цією формулою визначають співвідношення між температурою АЧТ та кольором його випромінювання. Оптична пірометрія – це метод вимірювання температури, який базується на співвідношенні між температурою тіла та оптичним випромінюванням, яке це тіло випромінює. Звідси пірометр – це прилад для безконтактного вимірювання температури тіла, принцип дії якого ґрунтується на вимірюванні потужності теплового випромінювання досліджуваного об'єкту. Болومتر – це терморезистор з зачорненою поверхнею, яка здатна ефективно поглинати ІЧ-випромінювання. Безконтактний метод вимірювання є необхідним для:

- високих вимірюваних температур (більше 2000°C),
- дуже агресивного оточуючого середовища (хімічна промисловість),
- матеріалів, що погано проводять тепло (скло, дерево, пластмаси),

- частин, що знаходяться під високою напругою,
- рухомих тіл (наприклад, листовий матеріал в прокатному виробництві металу).

Піроелектричний сенсор температури працює на основі піроелектричного ефекту, який полягає у зміні поляризованості діелектрика при зміні температури. В найпростішому вигляді даний клас сенсорів являє собою конденсатор – діелектрична пластина виготовлена з піроелектрику і розміщена між металевими обгортками. На одну з металевих обгортки наноситься зачорнений шар. В результаті поглинання теплової енергії температура пластини конденсатора збільшується і між обгортками з’являється напруга, що реєструється. Матеріали піроелектричних датчиків: тригліцинсульфат, титанат барія, титанат свинця тощо.

Основна відмінність піроелектричних сенсорів температури від термодатчиків полягає в тому, що в піродатчиках некомпенсований електричний заряд виникає лише в моменти швидкої появи/зникнення випромінювання. При тривалому опроміненні піродатчиків, електричний сигнал на виході сенсора буде рівний нулю. До переваг піроелектричних сенсорів температури відносять їх високу швидкодію та відсутність нагріву активного елементу сенсору.

Опис лабораторного стенду

Лабораторний стенд для дослідження резистивних сенсорів температури складається з блока живлення, джерела та приймача ІЧ випромінювання, системи руху джерела ІЧ випромінювання, теплового екрану та вимірювального приладу. Схема лабораторного стенду наведена на рис.1.

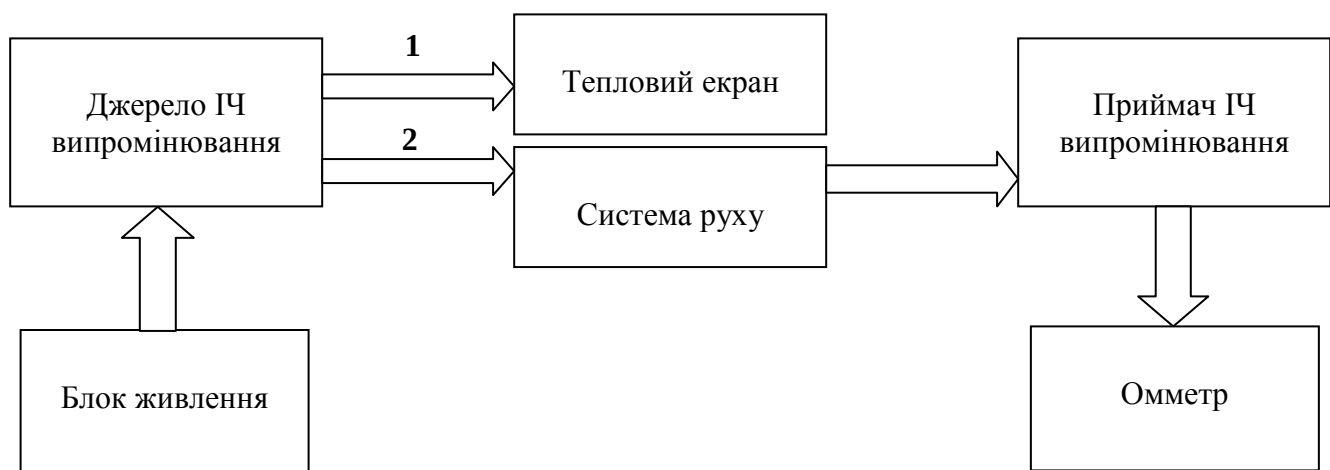


Рис.1. Блок-схема лабораторного стенду:

1 – режим виходу стенду на задану температуру, 2 – режим проведення вимірювань

Напруга з блоку живлення подається на джерело ІЧ-випромінювання, в якому має місце перетворення електричного сигналу в теплоту. Приймач ІЧ-випромінювання змінює власний опір під дією теплового випромінювання, що реєструє вимірювальний прилад. Тепловий екран використовується перед проведенням вимірювань для забезпечення виходу лабораторного стенду на задану температуру. В якості блоку живлення використовується ЛІПС-35, який дає змогу керувати напругою живлення джерела ІЧ-випромінювання в діапазоні 0...35 В. Для створення теплового випромінювання використовується лампа розжарювання, яка відноситься до стандартного джерела ІЧ випромінювання типу А. Джерело ІЧ-випромінювання закріплено на штативі з лінійкою таким чином, що воно може переміщатись по відношенню до приймача випромінювання на відстань 1...20 см. В якості приймача ІЧ випромінювання використовується болометр, який закріплений на протилежному кінці штатива. Зміна опору болометра під дією теплового випромінювання реєструється ампервольтметром Р386, який дає змогу вимірювати опір постійному струму в діапазоні 0,1 кОм...10 МОм.

Порядок виконання роботи

1. Встановити тепловий екран на штатив між джерелом та приймачем ІЧ випромінювання.
2. Ввімкнути блок живлення ЛІПС-35, виставити на ньому вихідну напругу 25 В та вихідний струм 1...2 А.
3. Ввімкнути ампервольтметр Р386 та виставити на ньому початковий вимірювальний діапазон опорів до 1МОм.
4. Коли лампа розжарювання досягне стаціонарного режиму (ІЧ випромінювання постійної густини), зняти тепловий екран та розпочати вимірювання.
5. За допомогою ампервольтметра Р386 виміряти початковий опір болометра (рівноважне значення), який знаходиться на відстані 20 см від лампи розжарювання.
6. Перемістити джерело ІЧ випромінювання вздовж штативу на 1 см в напрямку приймача ІЧ випромінювання.
7. За допомогою ампервольтметра Р386 виміряти опір болометра (рівноважне значення), який знаходиться на відстані 19 см від лампи розжарювання.
8. Повторювати два попередні пункти до тих пір, поки відстань між лампою розжарювання та болометром досягне 1 см.
9. Під час проведення вимірювань врахувати, що теплові приймачі є досить чутливими до конвекційних потоків та характеризуються тепловою інерцією, тому потребують захисту від протягів і встановленню рівноважних значень опору при кожному дослідженні.

10. Вимкнути блок живлення ЛІПС-35 та ампервольтметр Р386.

Обробка результатів вимірювання

1. Побудувати графічну залежність опору резистивного сенсора температури від відстані до джерела теплового випромінювання.
2. Апроксимувати побудовану графічну залежність однією з відомих математичних функцій.
3. На основі побудованого графіку встановити знак ТКО болометра. При цьому слід врахувати закон обернених квадратів для теплового випромінювання.
4. Зробити висновок про тип терморезистора та характер залежності опору болометра від відстані до джерела ІЧ випромінювання.

Контрольні запитання

1. В чому полягає принцип дії металевого терморезистора?
2. Що собою являє температурна залежність концентрації носіїв заряду в напівпровідниках?
3. Якою є температурна залежність рухливості носіїв заряду в напівпровідниках?
4. Поясніть принцип дії позистора та термістора на основі температурної залежності електропровідності в напівпровідниках.
5. Порівняйте напівпровідникові та металеві терморезистори.
6. Що таке ефект Зеєбека та його застосування в термометрії?
7. Перелічіть сенсори, які використовуються для контактного та безконтактного вимірювання температури.
8. Що собою являє болометр?
9. Які особливості теплових та фотонних ІЧ-приймачів?
10. Які закони поглинання та випромінювання, сформульовані для АЧТ, Ви знаєте?
11. Поясніть фізичну суть роботи піроелектричних сенсорів температури.
12. Наведіть особливості піроелектричних сенсорів температури.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

Діелектричні сенсори вологи

Мета роботи – дослідити кінетику поглинання вологи діелектричних матеріалів за допомогою діелектричного сенсора вологи.

Короткі теоретичні відомості

Сенсор вологи (або гігрометр) призначений для визначення кількості водяної пари в даному газі. Вологість газу вимірюється в абсолютних та відносних одиницях. Абсолютна вологість – це маса водяної пари, яка міститься в одиниці об'єму вологого газу (г/м^3). Відносна вологість – це відношення кількості водяної пари, що міститься в одному кубічному метрі газової суміші, до максимально можливої кількості пари, що може міститись у цьому ж об'ємі при тій же температурі (%).

Розрізняють два методи вимірювання вологості – резистивний та ємнісний. Резистивний метод ґрунтується на залежності електричних властивостей матеріалу від вмісту водяної пари. Конструктивно такий сенсор складається з вологочутливої плівки (наприклад, CoO , Fe_2O_3 , кремнійорганічних полімерів), нанесеної на підкладку, а також двох корозійно стійких електродів. При поглинанні вологи електропровідність вологочутливої плівки змінюється, що реєструється і ставиться у відповідність кількості поглинутої вологи. Ємнісний метод ґрунтується на залежності діелектричних властивостей матеріалу від вмісту водяної пари. Оскільки для сухих речовин діелектрична проникність рівна 2 – 5, а для води 81, то невелика зміна вологості матеріалу призводить до значної зміни його діелектричної проникності. Конструктивно такий сенсор складається з вологочутливої плівки (наприклад, полімеру), нанесеної на нижній електрод (наприклад, тантал) та верхнього пористого електроду (наприклад, хром, золото). Поглинання вологи призводить до зміни ємності конденсатора, між обгортками якого розміщено вологочутливу плівку, що реєструється і ставиться у відповідність кількості поглинутої вологи.

Всі матеріали за здатністю поглинати вологу поділяють на гідрофільні та гідрофобні. Гідрофільні матеріали складаються з полярних молекул, які змочуються водою. Суцільна водяна плівка, що виникає на поверхні такого матеріалу, змінює його основні характеристики: зменшує поверхневий питомий опір, збільшує діелектричні втрати та діелектричну проникність. Гідрофобні матеріали складаються з неполярних молекул, які відповідно не змочуються водою.

На поверхні такого матеріалу вода збирається у вигляді ізольованих краплинок. В результаті цього електрофізичні властивості матеріалу залишаються незмінними при взаємодії з вологою.

Якщо матеріал не містить в своєму об'ємі водорозчинних солей та пор, то об'ємне вологопоглинання підпорядковується законам вільної дифузії. Для сухого матеріалу товщиною d загальна кількість поглинутої води $Q(t)$ за час t дорівнює:

$$Q(t) = Q_m [1 - 8/\pi^2 \exp(-t \cdot \pi^2 D/d^2)], \quad (14)$$

де Q_m – межа розчинності води в матеріалі, D – коефіцієнт дифузії вологи в матеріалі.

Опис лабораторного стенду

Лабораторний стенд для дослідження роботи діелектричних сенсорів вологи складається з дозатора H_2O , діелектричного сенсора вологи та двох наповнювачів (паперового і поліамідного), вимірювачів ємності та $\text{tg}\delta$, а також таймера. Схема лабораторного стенду наведена на рис.2.

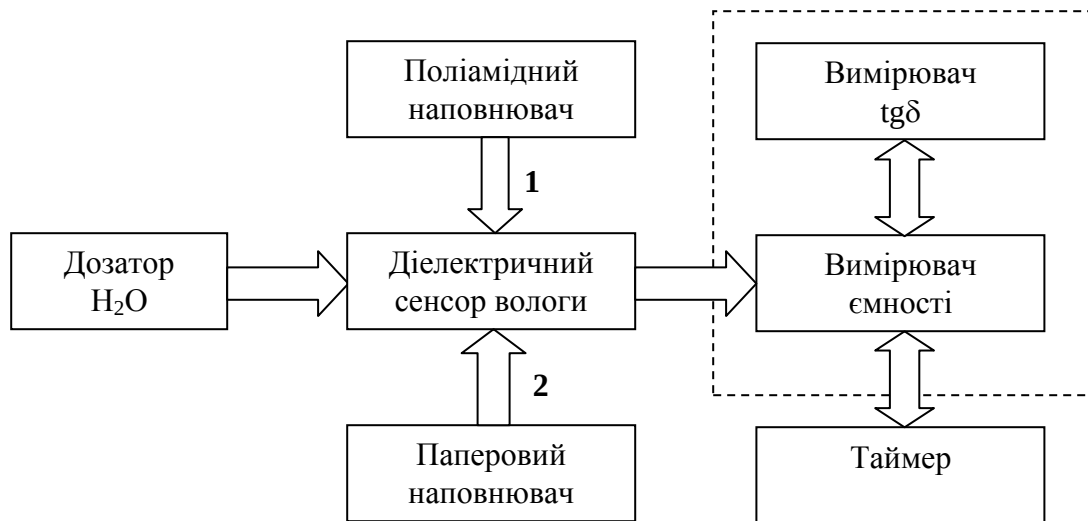


Рис.2. Блок-схема лабораторного стенду:

1 – варіант поліамідного наповнювача вакуумного конденсатора сенсора вологи,

2 – варіант паперового наповнювача вакуумного конденсатора сенсора вологи

Діелектричний сенсор вологи представляє собою планарний вакуумний конденсатор, між обгортками якого по черзі розташовується поліамідний та паперовий наповнювач. За допомогою дозатора H_2O наповнювач зволожується. В залежності від вологопоглинальних властивостей наповнювача (гідрофобність, гідрофільність) ємність конденсатору та діелектричні втрати матеріалу зазнають певних змін, що реєструється за допомогою вимірювача

ємності та $\tan \delta$. Таймер використовується для вимірювання часової залежності процесу адсорбції вологи.

Для визначення ємності та $\tan \delta$ використовується вимірювач ємності цифровий Е8-4, в якому об'єднано обидва вимірювання. Даний прилад дає можливість вимірювати ємність в широкому діапазоні від 0,03 пФ до 15,999 мкФ, а також тангенс кута діелектричних втрат в межах $5 \cdot 10^{-4} \dots 999 \cdot 10^{-4}$. В якості вимірювача часу використовується таймер-секундомір ТФА 38202202, максимальний відлік часу якого становить 99 хв 59 с.

Порядок виконання роботи

1. Ввімкнути вимірювач ємності Е8-4, здійснити калібрування приладу, перейти в періодичний режим вимірювання.
2. Розмістити поліамідний наповнювач між обгортками конденсатору сенсора вологості.
3. За допомогою вимірювача ємності Е8-4 виміряти початкове значення ємності конденсатору та величину діелектричних втрат в поліаміді.
4. Нанести на поверхню діелектрика за допомогою дозатора 1...2 мл води.
5. За допомогою вимірювача ємності Е8-4 здійснити вимірювання зміни ємності та тангенсу кута діелектричних втрат сенсору вологості при потраплянні вологи на поліамідний наповнювач. Вимірювання здійснювати на протязі 20 хв з інтервалом 30 с.
6. Розмістити паперовий наповнювач між обгортками конденсатору сенсора вологості.
7. За допомогою вимірювача ємності Е8-4 виміряти початкове значення ємності конденсатору та величину діелектричних втрат в папері.
8. Нанести на поверхню діелектрика за допомогою дозатора 1...2 мл води.
9. За допомогою вимірювача ємності Е8-4 здійснити вимірювання зміни ємності та тангенсу кута діелектричних втрат сенсору вологості при потраплянні вологи на паперовий наповнювач. Вимірювання здійснювати на протязі 20 хв з інтервалом 30 с.
10. Вимкнути вимірювач ємності Е8-4.

Обробка результатів вимірювання

1. Скласти таблиці результатів для вимірювання сенсору вологості з поліамідним та паперовим наповнювачами.
2. Побудувати суміщені графіки залежності ємності конденсатору сенсора вологості від часу для паперового та поліамідного наповнювачів.

3. Побудувати суміщені графіки залежності діелектричних втрат від часу в паперовому та поліамідному наповнювачах.
4. Встановити вологопоглинальні властивості діелектричних наповнювачів конденсатору, які використовувались в даній роботі. Зробити висновок про можливість використання даних матеріалів в сенсорах вологості.

Контрольні запитання

1. Що таке гігрометр? Які види гігрометрів Ви знаєте?
2. В яких одиницях вимірюють вологість газу?
3. Що являє собою резистивний метод вимірювання вологи?
4. В чому полягає ємнісний метод вимірювання вологи?
5. Який матеріал називається гідрофобним? Наведіть приклади таких матеріалів.
6. Який матеріал називається гідрофільним? Наведіть приклади таких матеріалів.
7. Як змінюються характеристики гідрофільного та гідрофобного матеріалу при поглинанні вологи?
8. Від яких параметрів залежить кількість поглинутої вологи гідрофільним матеріалом?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

Оптичні сенсори газу (рідини)

Мета роботи – за допомогою інфрачервоного сенсору дослідити стан свого подиху та шкіри.

Короткі теоретичні відомості

Оптичні методи вимірювання концентрації та складу суміші ґрунтуються на взаємодії світла, як електромагнітного випромінювання, з досліджуваною речовиною. При аналізі рідких і газоподібних середовищ із зміною складу та концентрації змінюються умови відбивання, поглинання, розсіювання чи заломлення видимих, інфрачервоних або ультрафіолетових променів.

При проходженні електромагнітної хвилі через простір з рівномірно розподіленою речовиною її параметри – швидкість поширення та амплітуда можуть змінюватися, а частота залишається незмінною. Зміна швидкості чи амплітуди характеризується, відповідно, коефіцієнтом заломлення чи поглинання. Ці дві величини пов'язані між собою через частоту абсорбції в атомах і молекулах, а тому можуть подаватися у вигляді комплексного коефіцієнта заломлення, який при вибраних умовах вимірювання (довжина хвилі, температура) є однозначною для кожної з речовин величиною. Якщо на шляху хвилі випромінювання є тіло з анізотропним розподілом речовини (лінійне, кругове, подвійне заломлення), тоді для точного математичного опису стану хвилі доводиться вводити декілька комплексних коефіцієнтів заломлення.

До оптичних методів вимірювання концентрації та складу сумішей відносять: рефрактометричний, поляриметричний, нефелометричний, колориметричний та спектральний методи.

Рефрактометричний метод базується на залежності коефіцієнта заломлення світла від складу та концентрації газу/рідини. Суть цього методу полягає в тому, що при відсутності досліджуваної речовини, ІЧ промінь, що падає на призму, зазнає повного внутрішнього відбивання. Відбитий промінь виходить з призми і реєструється тепловим приймачем. Якщо на межі з призмою з'являється інша речовина (газ, рідина), умови повного внутрішнього відбивання порушуються. В результаті частина променів потрапляє в досліджуваний газ/рідину, що змінить характеристики вихідного променя, який реєструється тепловим приймачем.

Поляриметричний метод ґрунтується на залежності кута обертання площини поляризації світла в досліджуваній пробі від її складу. Відомо, що при проходженні лінійно поляризованого

світла через оптично активні речовини, відбувається поворот коливань електричного вектора світлового променя. Тому за зміною кута повороту площини поляризації можна зробити висновок щодо концентрації досліджуваної речовини за законом Біо:

$$\varphi_{\lambda} = \varphi_{\lambda 0} \cdot \frac{c}{100} \cdot d \quad (15)$$

де φ_{λ} – кут повороту площини поляризації, c – концентрація оптично активної речовини, розчиненої в оптично неактивному розчиннику, d – товщина проби досліджуваної речовини, λ – довжина хвилі електромагнітного випромінювання, $\varphi_{\lambda 0}$ – питоме обертання розчину (його значення зведені в таблицях).

Нефелометричний метод базується на вимірюванні прозорості проби досліджуваної речовини. Вимірювання здійснюється через порівняння сили спрямованого на пробу світла та пропущеного чи розсіяного цієї речовиною світла. Метод дозволяє встановити концентрацію твердих чи газоподібних домішок в рідинах, а також крапель мряки чи окремих часток у газі (димоміри).

Колориметричний метод ґрунтується на визначенні інтенсивності забарвлення проби у прохідному або відбитому світлі. Проба в даному методі являє собою продукт селективної реакції між речовиною, що визначається, і спеціально підібраним реагентом. Вимірювання може проводитись або через суб'єктивне порівняння забарвлення, або за допомогою фотоелементів.

Спектральний метод базується на вибіркового випусканні або поглинанні різними речовинами випромінювання із заздалегідь відомими довжинами хвиль. Вибірковість поглинання газом електромагнітного випромінювання пов'язана з квантованою природою енергетичного спектру молекул, з яких складається даний газ. В молекулі розрізняють наступні види рухів: електронний рух (рух електронів навколо ядра в атомах молекули), коливальний рух (рух атомів навколо хімічного зв'язку в молекулі), обертальний рух (рух самої молекули чи її частини). Кожний з цих рухів є квантованим, тобто молекула має певний набір дискретних енергетичних рівнів, між якими можливі переходи. При цьому зовнішній прояв квантованості енергетичного спектру полягає у поглинанні дозволених квантів енергій. Поглинання видимого, ультрафіолетового та рентгенівського випромінювання викликає зміну електронної енергії молекули, в той час як поглинання ІЧ випромінювання супроводжується зміною коливальних та обертальних станів молекул. Ці ефекти лежать в основі так званої абсорбційної спектроскопії, в якій по отриманим спектрам поглинання робиться однозначний висновок про природу газу.

Опис лабораторного стенду

Лабораторний стенд для дослідження газу (рідини) за допомогою ІЧ сенсору складається з призми, джерела та приймача ІЧ-випромінювання, джерела постійного струму, амперметра та таймеру. Схема лабораторного стенду наведена на рис.3.

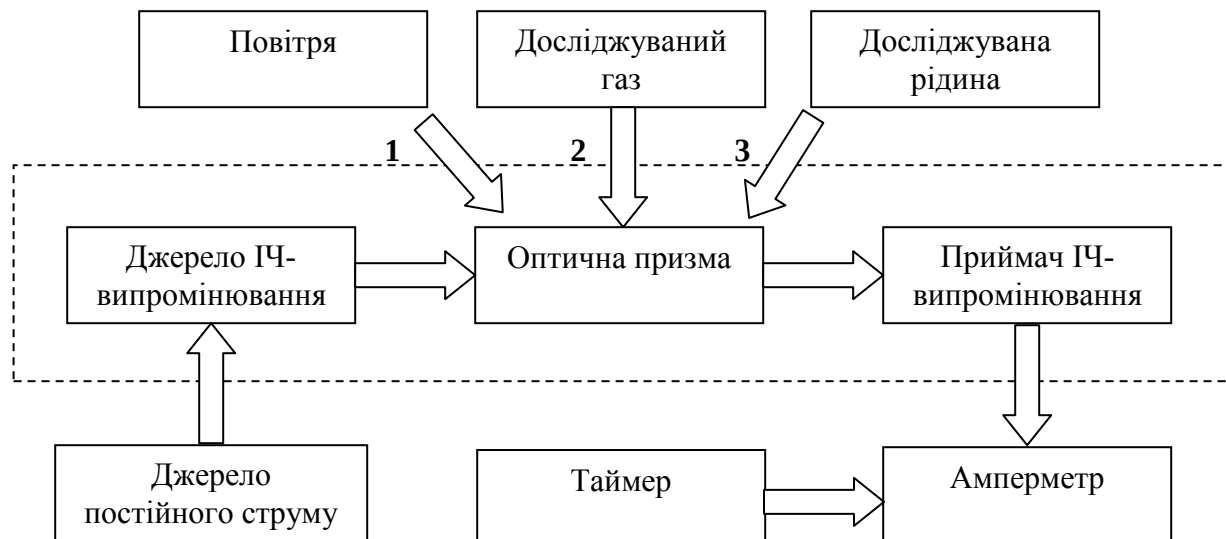


Рис.3. Блок-схема лабораторного стенду:

1 – початковий режим роботи ІЧ-сенсора, 2 – режим дослідження газу,
3 – режим дослідження рідини

ІЧ-сенсор газу (рідини) представляє собою оптичну призму, джерело та приймач ІЧ-випромінювання, змонтовані на спільній пластиковій платформі таким чином, щоб при контакті робочої поверхні призми з повітрям виконувався закон повного внутрішнього відбивання. Для живлення ІЧ-сенсора використовується джерело постійного струму, а для реєстрації вихідного сигналу ІЧ-сенсора – амперметр. Студентам пропонується дослідити стан свого подиху та шкіри за допомогою ІЧ-сенсора. При появі на робочій поверхні призми газу чи рідини закон повного внутрішнього відбивання порушується і частина ІЧ-променів виходить з призми в досліджуване середовище, в результаті чого вихідний сигнал сенсора зменшується. Таймер використовується для вимірювання кінетики десорбції парів газу з поверхні призми.

Для створення ІЧ-сенсору газу (рідини) використовується світлодіод IR17-21С як джерело та фотодіод ФД-9К як приймач ІЧ випромінювання. В якості джерела постійного струму використовується ИПТ Б5-49, який дає змогу подавати напругу на ІЧ-сенсор в діапазоні 0...99,9 В та струм в межах 0...999 мА. Для вимірювання постійного струму ІЧ-сенсору використовується мікроамперметр М2027, робочий діапазон якого 0...100 мкА. В якості

вимірювача часу використовується таймер-секундомір TFA 38202202, максимальний відлік часу якого становить 99 хв 59 с..

Порядок виконання роботи

1. Ввімкнути джерело постійного струму ИПТ Б5-49, виставити вихідну напругу 3 В.
2. Виміряти передаточну характеристику ІЧ-сенсору газу – залежність вихідного струму сенсора від струму на його вході. Вхідний струм змінювати в межах 5...80 мА з кроком 5 мА. На передаточній характеристиці обрати робочу точку сенсора.
3. Дослідити кінетику десорбції парів газу, адсорбованого на робочій поверхні призми ІЧ-сенсора під час видиху людини. При цьому кожному студенту підгрупи пропонується вивчити стан свого подиху шляхом вимірювання за допомогою мікроамперметра М2027 та таймера залежності вихідного струму сенсора від часу в процесі десорбції. Після кожного вимірювання робочу поверхню призми ІЧ-сенсора потрібно ретельно очищати.
4. Вивчити стан шкіри кожного із студентів підгрупи за допомогою ІЧ-сенсора. Для цього потрібно виміряти за допомогою мікроамперметра М2027 відхилення струму сенсора від робочої точки при дотику пальцем до його робочої поверхні. Після кожного вимірювання робочу поверхню призми ІЧ-сенсора потрібно ретельно очищати.
5. Вимкнути джерело постійного струму ИПТ Б5-49.

Обробка результатів вимірювання

1. Побудувати передаточну характеристику ІЧ-сенсору газу, позначити на ній робочу точку сенсора.
2. Побудувати суміщений графік часової залежності процесу десорбції подиху кожного студента підгрупи. Зробити висновок про стан подиху студентів.
3. Заповнити таблицю показів ІЧ-сенсора при дотику пальцем всіх студентів підгрупи. Зробити висновок про стан шкіри студентів (кількість та вид поглинальних центрів).

Контрольні запитання

1. На чому ґрунтуються оптичні методи вимірювання концентрації та складу газової суміші?
2. Які параметри електромагнітної хвилі змінюються при проходженні крізь простір з рівномірним розподілом досліджуваної речовини?

3. Які Ви знаєте різновидності оптичних методів вимірювання концентрації та складу газової суміші?
4. В чому полягає рефрактометричний метод аналізу газової суміші?
5. Який закон лежить в основі поляриметричного методу аналізу речовини?
6. На чому ґрунтується нефелометричний метод аналізу газової суміші? Вкажіть області його застосування.
7. В чому полягає колориметричний метод аналізу речовини?
8. Поясніть фізичну суть спектрального методу аналізу газів та рідин.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

Електрохімічні сенсори

Мета роботи – дослідити процеси, що відбуваються в гальванічній електрохімічній комірі з однорідним та неоднорідним електролітом.

Короткі теоретичні відомості

В основі електрохімічних методів аналізу лежить дослідження процесів, які протікають в електролітах на поверхні занурених в них електродів. Ці процеси можуть бути рівноважними або нерівноважними в залежності від умов експерименту і давати інформацію про швидкість хімічної реакції, природу з'єднань, термодинаміку процесу тощо.

Існують суттєві відмінності хімічних та електрохімічних процесів. Хімічні реакції характеризуються наступними ознаками: реакція можлива тільки в результаті зіткнення її учасників один з одним; шлях, який долає електрон при такому переході, дуже малий; зіткнення можуть відбуватися в будь-яких точках реакційного простору і при будь-яких взаємних положеннях реагуючих частинок; енергетичний ефект хімічних реакцій – теплота.

Електрохімічні реакції мають ряд особливостей порівняно зі звичайними хімічними процесами. Обов'язковою умовою спостереження електрохімічних реакцій, які пов'язані з отриманням чи віддачею електричної енергії, є протікання струму. При цьому учасники реакції не вступають у безпосередній контакт між собою, а мають бути просторово розмежовані. Натомість вони вступають в контакт з електродами, які з'єднані між собою металевим провідником. Таким чином, в електрохімічних реакціях електрони передаються від відновника до окисника по спеціальному шляху. Для того, щоб струм протікав неперервно, необхідно забезпечити протікання струму і через реакційний простір, який складається з учасників реакції та спеціально доданих сполук, що характеризуються високою іонною провідністю (електроліт). Таким чином, електрохімічним процесам властиві наступні особливості – учасники реакції просторово розмежовані, електрон долає значний шлях від відновника до окисника, реакція характеризується чіткою направленістю та енергетичним ефектом є електрична енергія.

Спеціальна електрохімічна система, яка забезпечує протікання електрохімічної реакції, називається електрохімічною коміркою. В загальному випадку електрохімічна комірка являє собою два електроди, кожний з яких розташований в електроліті. Електроліт – це провідник II роду, який в розчині чи розплаві складається повністю або частково з іонів, і характеризується відповідно іонною провідністю. Ця частина електрохімічної комірки називається внутрішнім

колом системи і складається з двох відділень – анодного та катодного, які розділені іонопроникною мембраною (соляним мостиком), що не перешкоджає руху іонів, але попереджає перемішування розчинів. Електроди виготовляють з платини, графіту тощо і забезпечують обмін електронами між учасниками реакції. Електрохімічна комірка містить металевий провідник (провідник I роду), який з'єднує електроди та забезпечує проходження струму по зовнішньому колу системи. Електрод, на якому відбувається реакція окислення називається анодом, а електрод, на якому відбувається реакція відновлення – катодом. Атоми або іони, які в даній реакції приєднують електрони, називаються окисниками, а які віддають електрони - відновниками.

На межі поділу електроно- та іонопровідних фаз виникає різниця потенціалів внаслідок переходу заряджених частинок з однієї фази в іншу. Ця різниця потенціалів називається електродним потенціалом. Різниця потенціалів двох електродів являє собою електрорушійну силу (ЕРС) електрохімічної комірки. Однак виміряти чи розрахувати скачок потенціалу на кожній окремо взятій границі принципово неможливо. Тому вводять поняття стандартного електродного потенціалу, що являє собою ЕРС електрохімічної комірки, що складається з досліджуваного електрода та стандартного (водневого) електрода. Стандартний електродний потенціал – це такий потенціал, який виникає на межі металу з розчином його іонів при концентрації останніх 1 моль/л. По величині стандартного електродного потенціалу всі метали розміщені в ряд, по якому можна встановити в якому напрямку піде реакція, а також розрахувати ЕРС електрохімічної комірки.

В електрохімічній комірці один з електродів поміщається в досліджуваний розчин і називається індикаторним, а інший електрод – це порівняльний електрод, відносно якого вимірюється потенціал індикаторного електроду.

Електрохімічні комірки бувають двох типів – гальванічні та електролітичні (електролізери). В гальванічному елементі хімічні реакції на межі поділу електрод-електроліт протікають самочинно, а в електролітичній комірці – при використанні зовнішнього електричного джерела живлення. В гальванічному елементі має місце перетворення хімічної енергії в електричну, а в електролізері, навпаки, перетворення електричної енергії в хімічну енергію.

Найбільш широко в аналітичній хімії використовують наступні електрохімічні методи: потенціометричний, амперометричний, кондуктометричний та кулонометричний метод.

Потенціометричний метод ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів між індикаторним електродом і електродом порівняння при відсутності струму в електрохімічному ланцюгу. За цих умов система, що аналізується, знаходиться у рівновазі, і електродний потенціал пов'язаний з концентрацією розчину рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (16)$$

де E – електродний потенціал, E^0 – стандартний електродний потенціал, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, n – кількість електронів, що приймають участь в реакції, F – постійна Фарадея, a – активність іона (Ox та Red – окисленої та відновленої форми).

В потенціометрії розрізняють дві групи методів: пряма потенціометрія або іонометрія та потенціометричне титрування. Метод прямої потенціометрії ґрунтується на визначенні концентрації досліджуваного іона за величиною ЕРС електрохімічного кола. Потенціометричне титрування ґрунтується на вимірюванні кількості реагента, який повністю прореагує з аналізованою речовиною. Суть титрування зводиться до індикації точки еквівалентності за зміною ЕРС потенціометричної комірки. Поблизу точки еквівалентності має місце різкий стрибок електродного потенціалу. Потенціометричне титрування має ряд переваг порівняно з методом прямої потенціометрії: вища точність вимірювання, можливість проведення вимірювань непрозорих розчинів та визначення речовин, для яких відсутні іоноселективні електроди, шляхом підбору відповідних титрантів.

В потенціометрії використовують два типи електродів – електроннообмінні та іонообмінні (іоноселективні). При використанні електроннообмінних електродів вимірювана ЕРС електрохімічної комірки свідчитиме про концентрацію всіх іонів даного знаку, не залежно від їх природи. Іоноселективний електрод забезпечує вибіркове вимірювання концентрації іонів певних хімічних елементів у розчинах. Основним елементом іоноселективного електроду є іоночутлива мембрана, тому такі електроди називаються ще мембранними.

Прикладом застосування іоноселективного електроду зі скляною мембраною є рН-вимірювач. Важливою характеристикою будь-якого розчину є його водневий показник (рН), який являється мірою активності іонів водню в розчинах:

$$pH = -\lg(a_{H^+}) \quad (17)$$

Для дистильованої води та нейтральних розчинів активність обох груп іонів (H^+ та OH^-) співпадає, в кислому та лужному середовищах рівність порушується. Так, для кислого розчину активність іонів водню є вищою, аніж активність гідроксильних груп, для лужних розчинів – навпаки. Звідси рН кислотних розчинів менше 7, для лужних розчинів рН є більше 7.

Амперометричні методи ґрунтуються на вимірюванні струму в електрохімічній комірці при постійній напрузі, який пропорційний концентрації іонів розчину. Конструктивно амперометричний сенсор не відрізняється від потенціометричного. Розрізняють пряму амперометрію та амперометричне титрування, при цьому точка еквівалентності визначається за різкою зміною струму в процесі титрування. Електрохімічні комірки, які працюють за принципом амперометрії, використовують в якості датчиків в рідинній хроматографії.

Кондуктометричний метод ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчину. Умови досліду підбираються таким чином, щоб найбільший внесок в потенціал комірки вносило падіння напруги на розчині, а не стрибок потенціалу на кордоні електрод/розчин. При цьому електропровідність однокомпонентного розчину можна однозначно пов'язати з його концентрацією. Широко використовується кондуктометричне титрування, коли до розчину, що аналізується, порціями додають відомий реагент і слідкують за зміною електропровідності.

В кулонометрії проводять повний електроліз розчину при контрольованому потенціалі і вимірюють кількість електрики, необхідної для цього. Кількість речовини визначають за допомогою закону Фарадея:

$$m = \left(\frac{Q}{F} \right) \cdot \left(\frac{M}{z} \right) \quad (18)$$

де m — маса речовини, що виділилась на електроді, Q — повний електричний заряд, що пройшов крізь речовину, F — постійна Фарадея, M — молярна маса речовини, z — кількість електронів, які приймають участь у перетворенні однієї молекули. В кулоногравіметрії кількість речовини, на яку вплинув електроліз, визначають зважуванням електроду до і після експерименту.

Опис лабораторного стенду

Лабораторний стенд для дослідження роботи електрохімічних сенсорів складається з електрохімічної комірки, джерела постійного струму, амперметра та рН-метра. Схема лабораторного стенду наведена на рис.4.

Електрохімічна комірка являє собою систему електродів (алюмінієві, мідні), два з яких розміщені в посудині з однорідним електролітом. Катодне та анодне відділення розмежовується соляним мостиком. За допомогою амперметра вимірюється величина струму в електрохімічній комірці з однорідним електролітом за різної комбінації алюмінієвих та мідних електродів. Для забезпечення неоднорідності електроліту за розподілом іонів, в електрохімічній комірці проводять електроліз. Для цього використовують систему графітових електродів і створюють

струм за допомогою джерела постійного струму. Неоднорідність електроліту в анодному та катодному відділенні фіксується рН-метром. За допомогою амперметра вимірюється величина струму в електрохімічній комірці з неоднорідним електролітом за різної комбінації алюмінієвих та мідних електродів.

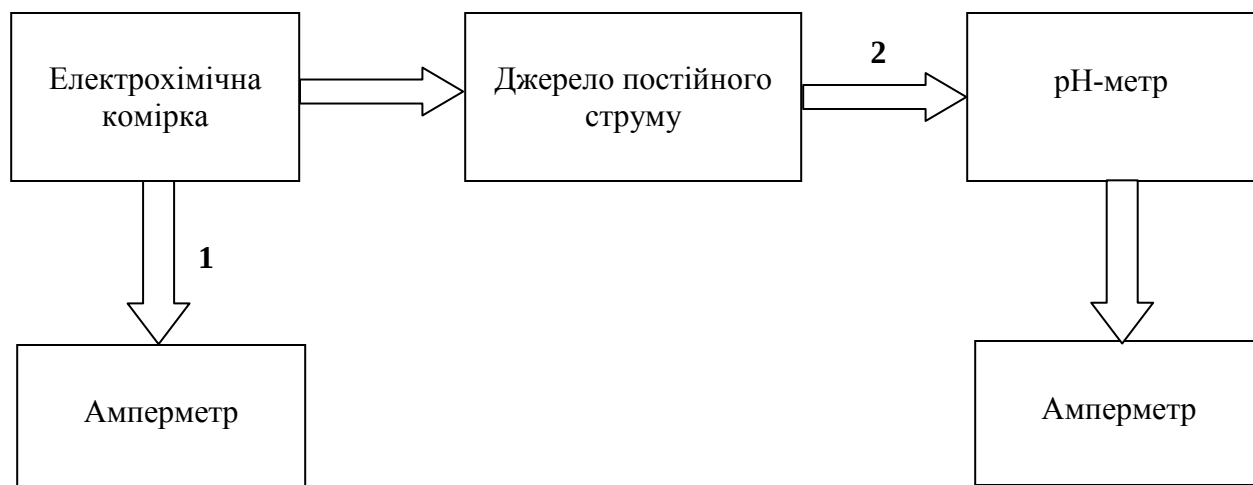


Рис.4. Блок-схема лабораторного стенду:

1 – випадок однорідного електроліту, 2 – випадок неоднорідного електроліту

В якості джерела постійного струму використовується ИПТ Б5-50, який дає змогу керувати струмом при електролізі в діапазоні 0...299 мА та подавати напругу в діапазоні 0...299 В. Для вимірювання постійного струму використовується мікроамперметр М93, який дає змогу вимірювати відхилення струму від нуля до 50 мкА в обидва боки. Величина рН електроліту в катодному та анодному відділенні вимірюється рН-метром РН009 з діапазоном вимірювання кислотності 0...14 рН та ціною поділки 0,1 рН.

Порядок виконання роботи

1. Помістити пару електродів з системи алюміній-мідних електродів в катодне та анодне відділення електрохімічної комірки з однорідним електролітом.
2. За допомогою мікроамперметра М93 виміряти струм в електрохімічній комірці з однорідним електролітом для різних електродних пар: Cu-Cu, Al-Cu, Cu-Al.
3. Помістити систему на основі графітових електродів в катодне та анодне відділення електрохімічної комірки, під'єднати джерело постійного струму Б5-50.
4. Ввімкнути джерело постійного струму Б5-50, виставити на ньому вихідний струм 50 мА, вихідну напругу 50 В.

5. Провести процес електролізу на протязі 10...15 хв.
6. Вимкнути джерело постійного струму Б5-50.
7. За допомогою рН-метру визначити рівень рН електроліту в катодному та анодному відділенні електрохімічної комірки.
8. Помістити пару електродів з системи алюміній-мідних електродів в катодне та анодне відділення електрохімічної комірки з неоднорідним електролітом.
9. За допомогою мікроамперметра М93 виміряти струм в електрохімічній комірці з неоднорідним електролітом для різних електродних пар: Cu-Cu, Al-Cu, Cu-Al.

Обробка результатів вимірювання

1. Скласти таблицю струмів електрохімічної комірки з різними електродними парами для випадку однорідного та неоднорідного електроліту.
2. На основі таблиці стандартних електродних потенціалів розрахувати ЕРС електрохімічної комірки з різними електродними парами.
3. Зробити висновок про рівень кислотності електроліту в катодному та анодному відділенні електрохімічної комірки.
4. На основі складеної таблиці пояснити процеси, які відбуваються в електрохімічній комірці з різними електродними парами для випадку однорідного та неоднорідного електроліту.

Контрольні запитання

1. Вкажіть на принципові відмінності хімічних та електрохімічних процесів.
2. Що собою являє електрохімічна комірка?
3. Які види електрохімічних комірок Ви знаєте?
4. Що таке стандартний електродний потенціал?
5. В чому суть потенціометричних методів аналізу рідин?
6. Які різновиди потенціометричних методів аналізу рідин Ви знаєте?
7. Що таке електроннообмінний та іоноселективний електрод?
8. Що собою являє амперометричний метод аналізу рідин?
9. В чому суть кондуктометричних методів аналізу рідин?
10. Який закон лежить в основі кулонометричного методу аналізу рідин?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

Гравіметричні сенсори газу

Мета роботи – дослідити параметри сорбції та десорбції газу за допомогою кварцевого резонатору.

Короткі теоретичні відомості

На межі поділу фаз мають місце сорбційні процеси, серед яких виділяють адсорбцію та абсорбцію. Адсорбція – це поверхневе поглинання однієї речовини іншою речовиною. Якщо речовина поглинається всім об'ємом іншої речовини, то має місце абсорбція. Процес, зворотній адсорбції, називається десорбцією. Речовина, яка поглинає іншу речовину, називається адсорбентом, речовина, яка адсорбується, – адсорбтивом, а вже адсорбована речовина – адсорбатом. В залежності від природи сил взаємодії адсорбтиву та адсорбенту розрізняють фізичну та хімічну адсорбцію. Якщо адсорбція обумовлена силами електростатичного походження, то вона відноситься до фізичної адсорбції. Якщо адсорбована молекула зв'язана з адсорбентом силами обмінної взаємодії, то вона називається хімічною адсорбцією або хемосорбцією.

Ці два види адсорбції мають ряд характерних ознак. Оскільки сили хімічного зв'язку, як правило, міцніші, аніж сили фізичного притягування, то теплота хемосорбції вища, ніж теплота фізичної адсорбції. Під час хімічної адсорбції здійснюється перенесення електронів між адсорбентом та адсорбатом, що не має місця при фізичній адсорбції. Крім того, хемосорбція як хімічна реакція, може потребувати помітної енергії активації, тобто вона протікатиме з помітною швидкістю лише вище певної температури. Фізична ж адсорбція не потребує енергії активації. І, нарешті, величина хемосорбції не перевищує моношар молекул, оскільки хімічно ненасичена поверхня може бути насичена в результаті адсорбції одного шару молекул. Для фізичної адсорбції таких обмежень немає. Якщо відомо, що величина адсорбції перевищує моношар, то принаймні другий та наступні шари адсорбуються фізично.

На основі фізичної адсорбції ґрунтується принцип роботи гравіметричного сенсору газу, а на основі хемосорбції – напівпровідникових газоаналізаторів.

Гравіметричний метод визначення сорбції газу називають ще ваговим методом. Він оснований на зменшенні частоти коливання кварцевого резонатора при адсорбції на його поверхні молекул газу. В ньому використовується п'єзоелектрична пластинка, як правило, кварцева, яка може бути змодельована абсолютно пружним тілом з масою m і коефіцієнтом пружності k . Під дією сили $F = -kx$ маса m здійснює рух, який описується рівнянням $mx'' = F = -kx$,

яке відоме в технічній літературі як рівняння гармонійного осцилятора з частотою власних коливань (резонансна частота) $\omega_p^2 = k/m$. Сорбція на поверхні осцилятора газу приводить до збільшення маси $m = m + \Delta m$, що приводить до зменшення резонансної частоти: $\omega = \sqrt{k/(m + \Delta m)} = \omega_p / \sqrt{1 + \Delta m/m}$. Такий метод аналізу використовують для реєстрації вуглеводнів, SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl , H_2S .

Процес сорбції газів на поверхні твердого тіла описується в рамках теорії Ленгмюра:

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-t/\tau_a)] \quad (19)$$

де N_0 – концентрація газу в оточуючому середовищі, τ_a – постійна часу адсорбції.

Десорбція газу в рамках тієї ж теорії Ленгмюра описується рівнянням виду:

$$N(t) = N_s \exp(-t/\tau_d) \quad (20)$$

де N_s – концентрація газу на поверхні сенсору, τ_d – постійна часу десорбції газу.

При хемосорбції має місце утворення зв'язку між частинкою з газової фази та адсорбційним центром поверхні. Утворення такого зв'язку є звичайною хімічною реакцією, в результаті якої виділяється певна теплота, що рівна енергії цього зв'язку. Тобто хемосорбція є екзотермічним процесом. Найчастіше хемосорбція є активованим процесом. Це означає, що для того, щоб відбулася хімічна реакція на поверхні має бути витрачена певна енергія – енергія активації, яка потім при адсорбції виділяється разом з енергією, рівною енергії зв'язку. Енергія активації потрібна лише тоді, коли адсорбція молекули супроводжується її розривом на атоми або радикали. Процес десорбції на відміну від адсорбції завжди є активованим процесом.

По принципу роботи чутливих елементів можна виділити наступні класи напівпровідникових газових сенсорів: резистивні сенсори, сенсори на основі МДН-структури, бар'єру Шотткі та гетеропереходу.

Резистивні сенсори працюють на ефекті зміни провідності напівпровідника (плівки або монокристалу) в залежності від концентрації аналіту. В залежності від типу напівпровідника та знаку адсорбованого заряду в приповерхневій області виникає область збіднення або збагачення основними носіями заряду. Наприклад, у випадку адсорбції від'ємного іона на напівпровіднику n-типу для нейтралізації цього заряду з об'єму напівпровідника надходять дірки і у цій області концентрація електронів зменшується, тобто утворюється область збіднення. Якщо ж від'ємний іон адсорбується на напівпровіднику p-типу, в такому разі утворюється зона збагачення. В якості газочутливої плівки використовуються оксиди металів: SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , CdSe , CeO_2 . Такі газоаналізатори застосовують для визначення H_2 , CH_4 , O_2 , CO_2 , O_3 , NO_x , Cl_2 , HCl .

В якості сенсорів на основі МДН-структур використовуються МДН-ємності та МДН-транзистори, характеристики яких (ємність та порогова напруга відповідно) змінюються в залежності від концентрації аналізованого газу. Ця зміна відбивається у зсуві вольт-фарадних та вольт-амперних характеристик вздовж осі напруги. В якості каталітичного електрода використовується Pd, Pt, Ir, Ru, Rh, La, Ni. Використання матеріалу затвора визначається газом, на який повинен реагувати сенсор. Такі газоаналізатори застосовують для визначення H_2 , O_2 , CO, NH_3 .

Сенсори на основі бар'єру Шотткі діють на основі того принципу, що при адсорбції молекул газу змінюється висота цього бар'єру, а тому вольт-амперні характеристики зсуваються вздовж осі напруг. В переважній більшості випадків в якості газочутливого матеріалу сенсора на основі бар'єра Шотткі використовують TiO_2 , ZnO, CdS, GaP, GaAs, InP з паладієвим контактом. Такі газоаналізатори застосовують для визначення H_2 , CO, NH_3 .

Сенсори на основі гетеропереходу, як і на основі діодів Шотткі, працюють на ефектах зміни висоти потенціального бар'єру гетеропереходу в залежності від концентрації аналіту. Для застосування в газових сенсорах використовують такі гетероструктури, як PbS/Si, SnO_2 /Si, які дають змогу реєструвати H_2 , NO_2 .

Напівпровідникові сенсори мають мінімальні розміри, просту конструкцію, споживають мало потужності, виготовляються по груповій мікроелектронній технології, що забезпечує їх порівняно низьку вартість та сумісність з електронними приладами для подальшої обробки сигналів. До недоліків даних газових сенсорів слід віднести їх невисоку стабільність та селективність, а також підвищену робочу температуру чутливого елемента. Гравіметричні сенсори на противагу напівпровідниковим газоаналізаторам характеризуються високою стабільністю та кімнатною робочою температурою.

Опис лабораторного стенду

Лабораторний стенд для дослідження роботи гравіметричного сенсора газу складається з джерела змінного струму, гравіметричного сенсора, системи подачі газу, частотоміра та таймера. Схема лабораторного стенду наведена на рис.5.

Гравіметричний сенсор являє собою кварцевий резонатор, закріплений на спеціальній пластиковій платформі, до якої під'єднано джерело змінного струму, що живить сенсор. Подача газу на сенсор здійснюється за допомогою колби з газом, що кріпиться на пластикову платформу навколо кварцового резонатору за допомогою вакуумного клею. Зміна резонансної частоти кварцового резонатора при подачі на нього досліджуваного газу реєструється

частотоміром. Таймер використовується для вимірювання часової залежності резонансної частоти кварцевого резонатора.

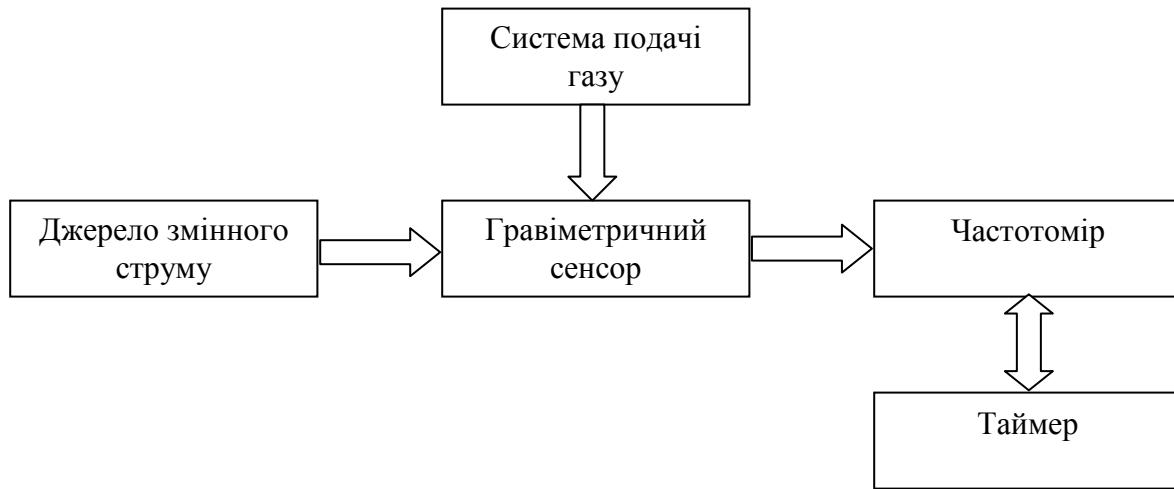


Рис.5. Блок-схема лабораторного стенду

Для генерації змінного сигналу використовується джерело постійного та змінного струму Б5-71, який дає змогу подавати змінний струм до 10 А. В гравіметричному сенсорі використовується кварцевий резонатор КХ-13 з робочою частотою 16 МГц. В якості частотоміру використовується частотомір електронний ЧЗ-34, який дає змогу вимірювати частоту імпульсного сигналу від 10 Гц до 20 МГц. В якості вимірювача часу використовується таймер-секундомір TFA 38202202, максимальний відлік часу якого становить 99 хв 59 с.

Порядок виконання роботи

1. Ввімкнути джерело змінного струму Б5-71, виставити на ньому вихідний струм 5 А.
2. Ввімкнути частотомір ЧЗ-34, перейти в діапазон вимірювання 1...20 МГц.
3. Закріпити кварцевий резонатор КХ-13 на спеціальній пластиковій платформі.
4. За допомогою частотоміру ЧЗ-34 виміряти резонансну частоту гравіметричного сенсору на повітрі.
5. За допомогою вакуумного клею та колби з газом забезпечити навколо резонатора відповідне газове середовище.
6. За допомогою частотоміру ЧЗ-34 провести вимірювання резонансної частоти сенсора, що знаходиться в газовому середовищі, на протязі 1 год з інтервалом 1 хв.
7. Зняти колбу з газом з пластикової платформи.
8. Вимкнути джерело змінного струму Б5-71 та частотомір ЧЗ-34.

Обробка результатів вимірювання

1. Скласти таблицю значень резонансної частоти гравіметричного сенсора, що знаходиться в газовому середовищі, на протязі 1 год.
2. Побудувати графічно часову залежність резонансної частоти гравіметричного сенсора.
3. Встановити параметри сорбції та десорбції газу.
4. Співставивши, резонансну частоту сенсора на повітрі та у газовому середовищі, зробити висновок про чутливість даного типу сенсору та можливість його практичного використання.

Контрольні запитання

1. Які сорбційні процеси можуть мати місце на межі поділу фаз?
2. Вкажіть на особливості фізичної та хімічної адсорбції.
3. В чому полягає гравіметричний метод вимірювання концентрації газів?
4. Якою теорією описується процес сорбції та десорбції газів на поверхні твердого тіла?
5. На якому явищі ґрунтується принцип дії напівпровідникових газоаналізаторів?
6. В чому полягає принцип дії резистивних газових сенсорів?
7. Які параметри МДН-структур змінюються в залежності від концентрації аналіту?
8. Порівняйте між собою гравіметричні газові сенсори та напівпровідникові газоаналізатори.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Мікроелектронні сенсори фізичних величин: В 3-ох т. / В. Вуйцік, З. Готра, О. Готра та інш.; Львів: Ліга-Прес, 2003. – 595 с.
2. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
3. Фрайден Дж. Современные датчики – М.: Техносфера, 2005. – 592 с.
4. Джексон Р. Г. Новейшие датчики. – М.: Техносфера, 2007. – 384 с.
5. Засоби та методи вимірювань неелектричних величин: підручник / Є.С. Поліщук [та ін.] Львів: Вид-во "Бескид Біт", 2008. – 618 с.

ЗМІСТ

Загальні вказівки щодо виконання, оформлення та захисту лабораторних робіт	3
Лабораторна робота №1 "Резистивні сенсори температури"	5
Лабораторна робота №2 "Діелектричні сенсори вологості"	13
Лабораторна робота №3 "Оптичні сенсори газу (рідини)"	17
Лабораторна робота №4 "Електрохімічні сенсори фізіологічних рідин"	22
Лабораторна робота №5 "Гравіметричні сенсори газу"	28
Список рекомендованої літератури	33