





محل اجرا: پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی

عنوان طرح:

ساخت نمونه آزمایشگاهی حسگر الکتروشیمیایی گاز H_2S

کد طرح: 55 - 2179

گروه پژوهشی: فیزیک

مسئول طرح: ناهید پارسا فر - وحید غفوری

تاریخ اختتام طرح:

شهریور ماه 1395

مشخصات مسئول و همکاران طرح:

نام و نام خانوادگی	مسئولیت در طرح	تخصص	رتبه علمی	جمع کل نفر ساعت همکاری در طرح
ناهید پارسافر	مجری	فیزیک	کارشناسی ارشد	
وحید غفوری	مجری	فیزیک	دانشجوی دکتری	
اقدس بنایی	همکار	فیزیک	دکتری	

Archive of SID

تقدیر و تشکر:

طرح "ساخت نمونه آزمایشگاهی حسگر الکتروشیمیایی گاز H₂S" با حمایت مالی دفتر مرکزی جهاد دانشگاهی و در پژوهشکده علوم پایه کاربردی اجرا گردید. مجریان طرح از مسئولین محترم دفتر مرکزی جهاد دانشگاهی برای حمایت مالی و ریاست محترم و همکاران گرامی پژوهشکده علوم پایه کاربردی برای فراهم نمودن امکانات اجرایی و مشاوره‌های علمی و عملی در جهت بهبود نتایج طرح کمال تشکر را دارند. امید است نتایج این طرح زمینه‌های لازم برای رشد و تعالی کشور را فراهم آورد.

Archive of SID

چکیده فارسی

امروزه انواع حسگرهای مختلف از نیازهای جدی جوامع است که از جمله آنها می‌توان به انواع حسگرهای گاز اشاره نمود. روش‌های متعددی برای آشکارسازی گازها وجود دارد که این روش‌ها کماکان نیازمند توسعه و ارتقا هستند چراکه در این زمینه افزایش حساسیت، کاهش زمان پاسخ، تکرارپذیری بهتر، انتخابگری مناسب‌تر و کاهش قیمت از جمله مواردی هستند که هنوز هم مورد توجه می‌باشند. از جمله گازهایی که به دلیل سمی بودن و همچنین ایجاد آن در فرآیندهای طبیعی و صنعتی مختلف بسیار مورد توجه است گاز H₂S است. در این طرح نمونه آزمایشگاهی حسگر الکتروشیمیایی گاز H₂S ساخته شد و مشخصات حسگری آن مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور سامانه‌ای طراحی شد که حسگر در معرض غلظت‌های کنترل شده گاز قرار گیرد و واکنش آن در قبال گاز اندازه‌گیری شود. همچنین اثر استفاده از نانولوله‌های کربنی در حسگری گاز H₂S مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: سولفید هیدروژن، حسگر گاز، الکتروشیمیایی، الکتروود، زمان پاسخ.

فهرست مطالب

1	فصل اول: کلیات	
1-1	مقدمه	1
1-2	بیان مسأله	2
1-3	اهمیت و ضرورت پژوهش	5
1-4	اهداف و سؤالهای پژوهش	6
7	فصل دوم: منابع مطالعاتی موضوع و مبانی نظری پژوهش	7
2-1	روش‌های اندازه‌گیری گاز H ₂ S	7
2-1-1	حسگرهای نیمه رسانای اکسید فلزی	7
2-1-2	حسگرهای الکتروشیمیایی	10
2-1-3	حسگرهای اپتیکی	12
2-1-4	حسگرهای پلیمر رسانا (CPS)	12
2-1-5	حسگرهای پیزوالکتریک	13
2-2	مطالعه عملکرد حسگرهای الکتروشیمیایی گاز	14
2-2-1	سل‌های دو الکترودی:	14
2-2-2	سل‌های سه الکترودی	15
2-2-3	منحنی‌های ولتاژ- جریان	16
2-2-4	اجزای مهم حسگر الکتروشیمیایی:	18
2-2-5	مکانیزم واکنش در قبال گازها در حسگرهای الکتروشیمیایی	24
2-2-6	اهمیت اکسیژن	26
2-2-7	اجزاء مدار سلول‌های سه الکترودی	27
2-2-8	مدار معادل حسگر الکتروشیمیایی	30
2-2-9	ویژگی‌های حسگرهای الکتروشیمیایی	32
2-3	حسگرهای الکتروشیمیایی گاز H ₂ S	34
2-4	استفاده از نانولوله‌های کربنی در حسگرهای الکتروشیمیایی	38
2-4-1	نانولوله‌های کربنی	38
2-4-2	مکانیزم حساسیت نانولوله‌های کربنی به گازهای گوناگون	40
2-4-3	نانولوله‌های کربنی و آشکارسازی سولفید هیدروژن	42
43	فصل سوم: مواد و تجهیزات و روش‌های پژوهش	43
3-1	مواد شیمیایی مورد استفاده	43
3-2	دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده	43
3-2-1	سامانه حسگری	43
3-2-2	حسگر	56
3-3	روش	59

۵۹	1-3-3- اندازه گیری استاتیک
۵۹	2-3-3- اندازه گیری دینامیک
78	فصل چهارم: نتایج حاصل از پژوهش
78	1-4-4- ساخت حسگرهای مختلف جهت آزمون
83	3-4-4- آزمون عملکردی حسگر بدون خروج گاز از محفظه
84	4-4-4- آزمایش در شرایط دینامیک
۸۴	1-4-4-1- آشکارسازی H ₂ S با حسگر شماره 1
۸۶	2-4-4-2- آشکارسازی H ₂ S با حسگر شماره 2
۸۸	3-4-4-3- آشکارسازی H ₂ S با حسگر شماره 3
۸۹	4-4-4-4- آشکارسازی H ₂ S با حسگر شماره 5
۹۱	5-4-4-5- آشکارسازی H ₂ S با حسگر شماره 6
۹۳	6-4-4-6- حسگری به وسیله الکتروود چاپی
۹۴	7-4-4-7- انتخابگری
97	فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری
		1-5-5- بحث 97
98	2-5-5- نتیجه گیری کلی
98	3-5-5- پیشنهادها
98	4-5-5- توجیه فنی و اقتصادی برای توسعه پژوهش
100	منابع
101	Abstract:
102	فهرست جداول:
103	فهرست اشکال:
104	فهرست نمودارها:

فصل اول: کلیات

فصل اول: کلیات

1-1- مقدمه

امروزه انواع حسگرهای مختلف جزء نیازهای جدی جوامع است که از جمله آنها می‌توان به انواع حسگرهای گاز اشاره نمود. روش‌های متعددی برای آشکارسازی گازها وجود دارد که این روش‌ها کماکان نیازمند توسعه و ارتقا هستند چراکه در این زمینه افزایش حساسیت، کاهش زمان پاسخ، تکرارپذیری بهتر، انتخابگری مناسب‌تر و کاهش قیمت از جمله مواردی هستند که هنوز هم مورد توجه می‌باشند. از جمله گازهایی که به دلیل سمی بودن و همچنین ایجاد آن در فرآیندهای طبیعی و صنعتی مختلف بسیار مورد توجه است گاز H_2S است. در این طرح نمونه آزمایشگاهی حسگر الکتروشیمیایی گاز H_2S ساخته شد و مشخصات حسگری آن مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور سامانه‌ای طراحی شد که حسگر در معرض غلظت‌های کنترل شده گاز قرار گیرد و واکنش آن در قبال گاز اندازه‌گیری شود. همچنین اثر استفاده از نانولوله‌های کربنی در حسگری گاز H_2S مورد بررسی قرار گرفت.

Archive of SID

2-1- بیان مسأله

مسأله و موضوع اصلی این طرح آشکارسازی گاز سمی و بسیار خطرناک سولفید هیدروژن به وسیله یک نمونه حسگر الکتروشیمیایی و همچنین تعیین خصوصیات حسگر ساخته شده نظیر زمان پاسخ، محدوده خطی، زمان بازیابی و کمترین حد آشکارسازی است. به منظور انجام آزمون روی حسگر ساخته شده، نیاز به سامانه‌ای است که به کمک آن بتوان حسگر ساخته شده را در معرض غلظت‌های مختلف سولفید هیدروژن قرار داد و پاسخ حسگر را به گاز ثبت نمود. ساخت این سامانه جزء مهمی از این طرح است که انجام شده است.

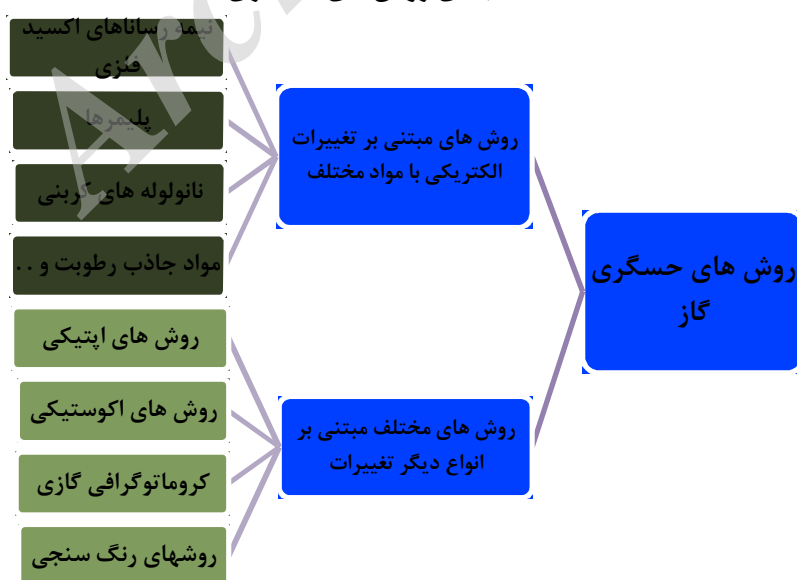
اخیراً، فناوری‌های حسگری گاز بسیار مورد توجه قرار گرفته است. حسگری گاز به عنوان یک کاربرد نوعی در سیستم‌های هوشمند، توجه زیادی را در صنعت و مراکز علمی به خود جلب کرده است. از جمله:

- تولید صنعتی (مانند آشکارسازی متان در معادن)؛
- صنعت خودرو (مانند آشکارسازی گازهای آلاینده ناشی از خودرو)؛
- کاربردهای پزشکی (مانند شبیه‌سازی بینی‌های الکترونیکی سیستم بویایی انسان)؛
- نظارت بر کیفیت هوای محیط‌های سرپوشیده (مانند آشکارسازی مونوکسید کربن)؛
- مطالعات زیست محیطی (مانند پایش گازهای گلخانه‌ای).

در طول پنجاه سال گذشته، مطالعات مختلفی در شاخه‌های مختلف فناوری حسگری گاز انجام شده است. از این بین، سه زمینه اصلی بررسی انواع مختلف حسگرها، تحقیق راجع به اصول حسگری و فناوری ساخت بیشترین توجه را به خود معطوف کرده‌اند.

فناوری‌های حسگری گاز به دو گروه روش‌های مبتنی بر تغییر خواص الکتریکی و مبتنی بر تغییر خواص دیگر دسته‌بندی می‌شود که در شکل 1-1 نشان داده شده است.

شکل 1-1- دسته‌بندی روش‌های حسگری



جدول 1-1 خلاصه‌ای از مواد مورد استفاده در حسگری گاز را نشان می‌دهد.

جدول 1-1 - خلاصه‌ای از مواد عمده به کار رفته در حسگری گاز

مواد	مزایا	معایب	گازهای هدف و زمینه‌های کاربردی
نیمه‌رساناهای اکسید فلزی	(الف) قیمت کم؛ (ب) زمان پاسخ کوتاه؛ (ج) گستره وسیعی از گازهای هدف؛ (د) زمان عمر طولانی.	(الف) حساسیت و انتخابگری نسبتاً کم (ب) حساس به عوامل محیطی؛ (ج) مصرف انرژی زیاد.	کاربردهای صنعتی و استفاده‌های داخلی
پلیمرها	(الف) حساسیت زیاد؛ (ب) زمان پاسخ کوتاه؛ (ج) قیمت ساخت کم؛ (د) ساختار ساده و قابل حمل؛ (ه) مصرف انرژی کم.	(الف) ناپایداری طول مدت؛ (ب) برگشت ناپذیری؛ (ج) انتخابگری ضعیف.	(الف) پایش هوای سرپوشیده؛ (ب) مکان ذخیره محصولات مصنوعی مثل رنگ‌ها، واکس یا سوخت؛ (ج) محل‌های کار مثل صنایع شیمیایی.
نانولوله‌های کربنی	(الف) فوق حساس؛ (ب) ظرفیت جذب زیاد؛ (ج) نسبت مساحت سطح به حجم بزرگ؛ (د) زمان پاسخ سریع؛ (ه) وزن کم.	(الف) مشکلات ساخت و تکرارپذیری؛ (ب) انتخابگری ضعیف.	آشکارسازی تخلیه جزئی (PD)
مواد جاذب رطوبت	(الف) قیمت کم؛ (ب) وزن کم، (ج) حساسیت زیاد به بخار آب؛	(الف) آسیب پذیر به اصطکاک (ب) پتانسیل برگشت ناپذیری در رطوبت زیاد.	پایش رطوبت
روشن‌های اپتیکی	(الف) حساسیت، انتخابگری و پایداری زیاد؛ (ب) زمان عمر طولانی؛ (ج) عدم حساسیت به تغییر محیطی	(الف) مشکل در کوچک کردن؛ (ب) قیمت زیاد.	(الف) پایش از راه دور کیفیت هوا؛ (ب) سیستم‌های آشکارسازی نشت گاز با دقت و ایمنی بالا؛ (ج) کاربردهای انتهایی بازار
روشن‌های رنگ‌سنجی	(الف) پایدار در دمای محیط؛ (ب) قیمت کم؛ (ج) حساسیت قابل تنظیم برای آشکارسازی صنعتی	(الف) خطر مسمومیت کاتالستی و انفجار؛ (ب) عیوب ذاتی در انتخابگری	(الف) اغلب گازهای اشتعال‌پذیر در محیط صنعتی (ب) کارخانه‌های پتروشیمی (ج) تونل‌های معدن (د) آشپزخانه
کروماتوگرافی گاز	(الف) عملکرد جداسازی عالی؛ (ب) حساسیت و انتخابگری زیاد.	(الف) قیمت زیاد؛ (ب) مشکل در کوچک‌سازی برای کاربردهای قابل حمل.	معمولاً آنالیز آزمایشگاهی
روشن‌های صوتی	(الف) طول عمر طولانی (ب) جلوگیری از آلودگی ثانویه	(الف) حساسیت کم؛ (ب) حساس به تغییر محیطی.	شبکه‌های حسگر بی‌سیم

انواع مختلفی از حسگرهای گاز مورد مطالعه، توجه و کاربرد هستند که به برخی از آنها در ذیل اشاره شده است.

- حسگرهای نیمه‌رسانای اکسید فلزی
- حسگرهای الکتروشیمیایی
- حسگرهای اپتیکی
- حسگرهای پلیمر رسانا (CPS¹ها)
- حسگرهای پیزوالکتریک
- حسگرهای ظرفیتی
- حسگرهای مبتنی بر گرماسنجی

حسگرهای اکسید فلزی حسگرهای مقاومتی بوده و اساس کار آنها تغییر مقاومت یک لایه نازک به دلیل جذب مولکول‌های گاز در سطح نیمه هادی می‌باشد. حسگرهای گاز ظرفیتی، تغییر ثابت دی الکتریک لایه قرار گرفته بین الکترودها (با ظرفیت استاندارد) را به عنوان تابعی از غلظت اندازه می‌گیرند. در حسگرهای پیزوالکتریک، مواد پیزوالکتریک چه به صورت لایه نازک و چه به صورت حجمی که یک یا چند مبدل در سطح آنها وجود دارد مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این نوع از حسگرها، فرکانس رزونانس دستگاه معین شده و بر اساس آن به طور کلی ویژگی‌هایی در فاز مایع، گاز یا خلأ و یا لایه‌های نازک تعیین می‌شود. مبنای کار حسگرهای مبتنی بر گرماسنجی تغییر دما در سطوح کاتالیتیک است. آنها شامل سطحی از یک لایه فلزی فعال کاتالیتیکی مانند پلاتین، پالادیوم یا رودیوم هستند که گازهای احتراق‌پذیر را سوزانده و گرما تولید می‌کنند که مبنای اندازه‌گیری غلظت خواهد بود. در حسگرهای اپتیکی روش‌های الیپسومتری (روشی برای بررسی خواص دی الکتریک لایه‌های نازک)، طیف‌سنجی (لومینسانس، فسفرسانس، فلوئورسانس و رامان) و تداخل‌سنجی استفاده می‌شوند.

همانگونه که گفته شد در این طرح به ساخت نمونه آزمایشگاهی حسگر الکتروشیمیایی گاز H₂S پرداخته می‌شود. اندازه نسبتاً کوچک، نیاز به توان پایین، رفتار خطی خوب، طول عمر نسبتاً مناسب، انتخاب‌گری نسبتاً مطلوب و تکرارپذیری مناسب عملکرد از مزایای حسگرهای الکتروشیمیایی است.

3-1- اهمیت و ضرورت پژوهش

سولفید هیدروژن یا گاز فاضلاب یا گاز ترش گازی بی‌رنگ، سمی و آتشگیر با بوی بد تخم مرغ فاسد و قابل حل در آب و الکل می‌باشد. این گاز متعفن و همراه با ایجاد خفقان شناخته می‌شود [1]. وزن مخصوص سولفید هیدروژن 1/189 gr، نقطه ذوب آن 83/8°C- و نقطه جوش آن 60/2°C- می‌باشد. دمای خود اشتعالی آن 260°C است. حد مقادیر قابل انفجار این گاز در هوا 4/3 تا 46 درصد حجمی است [2].

گاز سولفید هیدروژن از طریق حس بویایی در غلظت‌های 0/01-0/3 ppm قابل تشخیص می‌باشد. ولی اطمینان به حس بویایی برای تشخیص آن روش درستی نیست زیرا در غلظت بالای 100ppm در مدت چند دقیقه حس بویایی را از کار می‌اندازد. سولفید هیدروژن خالص سنگین‌تر از هوا بوده و در مناطق کم ارتفاع نظیر چاه‌های فاضلاب، گودال‌ها، تونل‌ها و راه‌آب‌ها تجمع می‌یابد.

گاز سولفید هیدروژن به طور طبیعی در نفت خام، مخازن گاز طبیعی، گازهای آتشفشانی و چشمه‌های آب گرم وجود دارد. این گاز همچنین می‌تواند در نتیجه تجزیه بقایای انسانی و حیوانی در نتیجه فعالیت‌های باکتریایی، فعالیت‌های صنعتی نظیر فرآوری مواد غذایی، کوره‌های ذغال سنگی، صنایع کاغذسازی، صنایع نساجی، تأسیسات تصفیه فاضلاب، صنایع تولید گوگرد، طرح‌های تولید قیر و آسفالت و صنایع دباغی تولید گردد.

گاز سولفید هیدروژن بسیار سمی است و سریعاً در ریه جذب می‌گردد. این گاز از طریق ممانعت در عملکرد آنزیم سیتوکروم اکسیداز مانع جذب اکسیژن می‌گردد. تماس کوتاه مدت (حاد) با سولفید هیدروژن باعث ایجاد سوزش و حساسیت در حلق، بینی، چشم و ریه‌ها می‌گردد. تماس با غلظت‌های بالاتر آثار جدی بر سلامت به جا گذاشته و حتی منجر به مرگ می‌گردد. جدول 1-2 این آثار را به طور خلاصه نشان می‌دهد.

جدول 1-2- آثار ناشی از قرار گرفتن در معرض سولفید هیدروژن در کوتاه مدت

غلظت (ppm)	اثر
0/01 - 0/3	حد تشخیص بو
1 - 20	بوی آزار دهنده، تهوع، ریزش اشک و در صورت تداوم همراه با سردرد
20 - 50	سوزش بینی، گلو و ریه، اشکال در عمل بلع و هضم و از دست دادن اشتها، خوب کار نکردن حس بویایی، ورم ملتحمه حاد (درد، اشک و حساسیت به نور)
50 - 250	سوزش شدید گلو، بینی و ریه، از بین رفتن کامل حس بویایی
250 - 500	تورم ریه (تجمع مایع در ریه) ²
500	سوزش شدید ریه‌ها، سردرد، تهوع و سرگیجه، سقوط، بیهوشی و مرگ در مدت چند ساعت، از دست دادن حافظه در مدت تماس
500 - 1000	توقف تنفس، ضربان نامنظم قلب، افتادن و مرگ
>1000	مرگ فوری

سولفید هیدروژن در بدن تجمع نمی‌یابد. گزارش‌ها حاکی از این است که تماس تکراری و یا طولانی باعث کاهش فشار خون، سردرد، تهوع، از دست دادن اشتها، التهاب چشم و سرفه‌های مزمن می‌گردد. این ماده سرطان‌زا گزارش نشده است.

² باید توجه داشت که علائم تشکیل مایع در ریه‌ها، نظیر درد در قفسه سینه یا کوتاهی تنفس، می‌تواند تا 72 ساعت بعد از تماس به تعویق بیفتد.

سولفید هیدروژن احیاء کننده قوی و فعال می‌باشد. این ماده باید جدا از اکسیدکننده‌ها، پراکسیدهای آلی، مواد قلیایی، فلزاتی نظیر مس و سرب و اکسیدهای فلزی نگهداشته شود. این ماده برای بیشتر فلزات خورنده بوده و با این مواد برای تشکیل سولفیدهای فلزی وارد واکنش می‌گردد.

این ماده به دلیل حلالیت زیاد در آب به راحتی در خاک‌های مرطوب و محیط‌های دریایی منتقل می‌گردد، جذب رس و ماده آلی خاک شده و بعضی از میکروارگانیزم‌های خاک و آب قادرند سولفید هیدروژن را به گوگرد عنصری تبدیل نمایند و نیمه‌عمر آن در این محیط‌ها از یک تا چند ساعت می‌باشد. تجمع آن در زنجیره غذایی غیرمحمول است. این ماده به کمک پراکسید هیدروژن اکسید می‌گردد بنابراین در فاضلاب‌ها با افزودن مواد شیمیایی اکسیدکننده حضور این ماده کنترل می‌شود. در محیط گرم و مرطوب توسط باکتری‌های اتوتروف به سولفوریک اسید اکسید می‌گردد. سولفید هیدروژن با توجه به شرایط دما و pH می‌تواند به راحتی از سطح آب تبخیر گردد، pH پایین و دمای بالا تبخیر را تسریع می‌نماید [1].

با توجه به آنچه گفته شد آشکارسازی سولفید هیدروژن مسأله بسیار مهمی است که در این طرح به آن پرداخته شده است.

1-4- اهداف و سؤال‌های پژوهش

هدف اصلی طرح:

ساخت نمونه آزمایشگاهی حسگر الکتروشیمیایی گاز H₂S هدف اصلی این طرح است.

اهداف دیگر طرح:

راه‌اندازی سامانه حسگری به منظور ثبت واکنش حسگر نسبت به مقادیر دقیق غلظت گاز مورد نظر جزء دیگر اهداف مهم این طرح است. همچنین تعیین شاخص‌هایی همانند زمان پاسخ، کمترین حد آشکارسازی و محدوده خطی حسگر نیز مورد نظر است.

به علاوه شناسایی عوامل مهم و کلیدی به منظور ارتقاء عملکرد حسگر ساخته شده در آینده نیز از دیگر اهداف این طرح می‌باشد.

فصل دوم: منابع مطالعاتی

موضوع و مبانی نظری پژوهش

Archive of SID

فصل دوم: منابع مطالعاتی موضوع و مبانی نظری پژوهش

2-1- روش‌های اندازه‌گیری گاز H₂S

حسگرهای شیمیایی به طور وسیعی در برخی از کاربردها به کار می‌روند (مثل مراقبت‌های حیاتی، ایمنی، بهداشت صنعتی¹، کنترل کیفی محصول، کنترل‌های راحتی انسان، پایش تشعشعات، صنعت خودرو، تشخیص بالینی²، هشدارهای ایمنی خانگی و امنیت کشوری³). این حسگرها به طور عمده حسگرهای مبتنی بر نیمه‌رساناهای اکسید فلزی و حسگرهای الکتروشیمیایی می‌باشند. حسگرهای نیمه‌رساناهای اکسید فلزی اصولاً براساس تغییر رسانایی و حسگرهای الکتروشیمیایی بر اساس اندازه‌گیری‌های آمپرومتری، پتانسیومتری و هدایت‌سنجی کار می‌کنند. اصول آشکارسازی حسگرهای اپتیکی نیز بر اساس مشاهده سیستم‌های برچسب‌دار فلئورسانس یا آشکارسازی اپتیکی مستقیم در فاز ناهمگن می‌باشد. برای این منظور، اغلب حسگرهای گازی H₂S بر مبنای اصول رنگ‌سنجی و طیف‌سنجی (جذب و فلئورسانس) توسعه یافته‌اند. شکل 1-2 حسگرهای رایج برای آشکارسازی سولفید هیدروژن را نشان می‌دهد. انواع حسگرهای معمول به کار برده شده برای اندازه‌گیری H₂S به شرح ذیل ارائه می‌گردد.

2-1-1- حسگرهای نیمه‌رسانای اکسید فلزی

حسگرهایی به شکل لایه‌های نازک و ضخیم، مبتنی بر نیمه‌رساناهای اکسید فلزی (مثل اکسید قلع) به دلیل اندازه کوچک، ساخت ساده، وزن کم، مصرف توان کم و قیمت کم مزایای زیادی دارند. حسگرهای اکسید فلزی گرم شده اغلب برای پایش گازها به کار می‌روند. وقتی واکنش یک گاز هدف روی سطح اکسید فلزی خواص الکتریکی آن را تغییر می‌دهد، مقاومت نیمه‌رسانای اکسید فلزی نیز تغییر می‌کند تا سیستم حسگری عمل کند. هرچند بسیاری از اکسیدهای فلزی برای حسگری گاز H₂S بررسی شده‌اند، SnO₂ (یا SnO₂ آلاینش یافته) به‌طور وسیعی به کار رفته است [مثلاً لایه نازک SnO₂ آلائیده با CeO (آماده شده با روش سل - ژل) برای آشکارسازی H₂S در دمای اتاق بررسی شده است]. این ابزار حسگری می‌تواند H₂S را در محدوده 1-15 ppm تحت شرایط آزمایشگاهی اندازه بگیرد [4]. به طور مشابه، CuO نیز به عنوان یک ماده شاخص ارتقاء دهنده فعالیت کاتالیستی SnO₂ (و خصوصیات حسگری گاز) مورد آزمایش موفقیت‌آمیز قرار گرفت [4].

برای آشکارسازی مقادیر نسبتاً کم H₂S حسگرهای فوق‌العاده حساس SnO₂-CuO نیز روی زیرلایه Si (100) ساخته شد. اسفندیاریپور و همکارانش به طور موفقیت‌آمیز این حسگر را برای 1-10 ppm گاز آزمون H₂S آزمایش کردند [4]. در کاربردی دیگر از لایه‌های SnO₂ اصلاح شده با CuO، پاتیل⁴ و همکاران قادر به اندازه‌گیری H₂S در محدوده غلظت وسیعی (1-300 ppm) تحت شرایط آزمایشگاهی شدند. لی⁵ و همکاران مشخصه‌های پاسخ لایه‌های نازک کامپوزیتی

¹ -Industrial hygiene

² -Clinical diagnostics

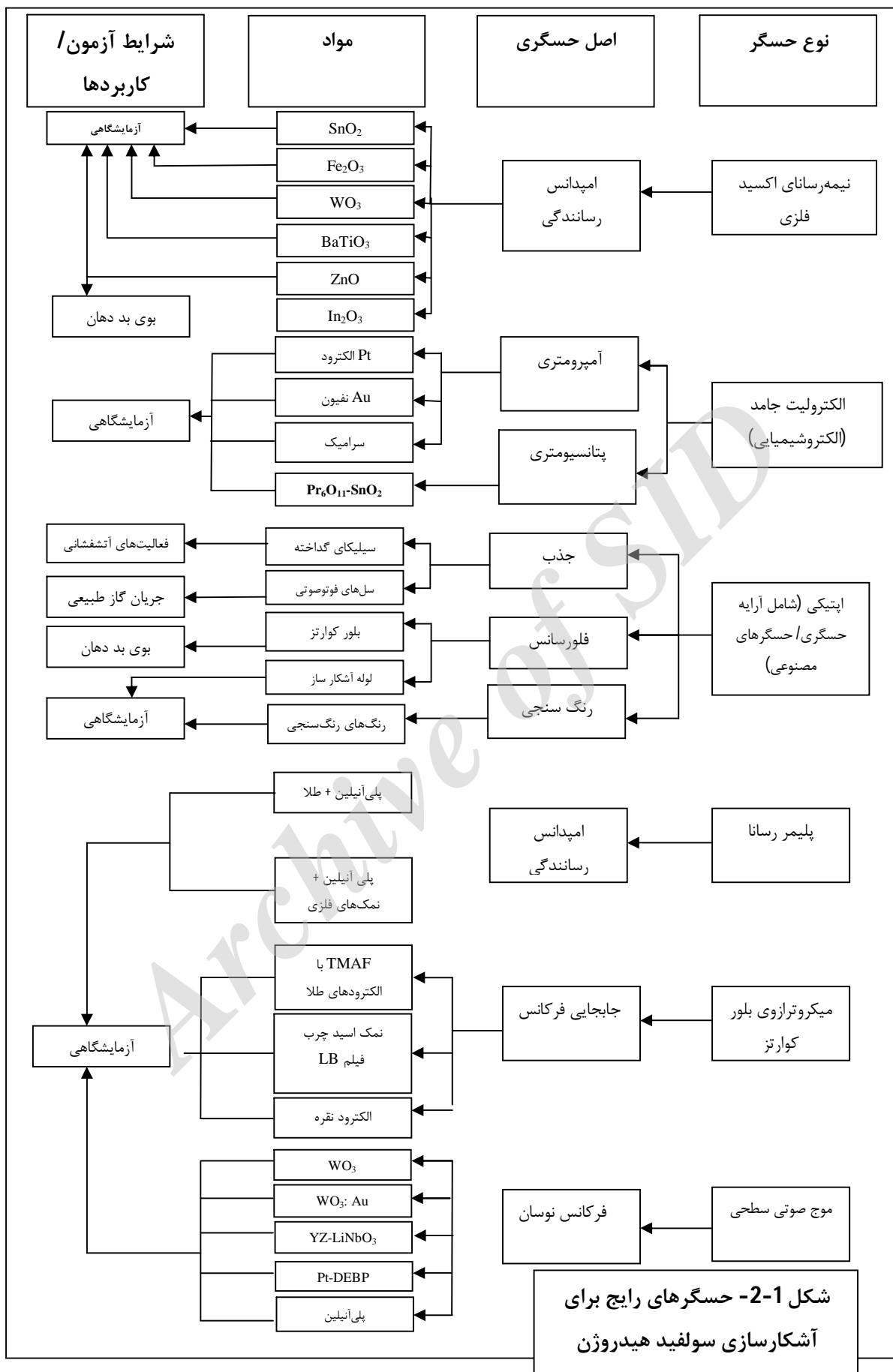
³ -Homeland security

⁴ - Patil

⁵ -Lee

CuO-SnO₂ برای گاز H₂S با محدوده غلظت 0/01-3 ppm را بررسی کردند. به عنوان یک ماده فلزی جایگزین Cu، نانومواد SnO₂ آلائیده با Fe به عنوان یک حسگر H₂S در دماهای نسبتاً کم آزمایش شد [4].

Archive of SID



2-1-2- حسگرهای الکتروشیمیایی

حسگرهای الکتروشیمیایی به واسطه داشتن مزایای بی‌شماری از جمله سادگی، کم‌هزینه بودن، گزینش‌پذیری زیاد و حساسیت بالا مورد توجه هستند. از این رو این حسگرها به ابزارهای قدرتمندی در حوزه‌های مختلف از جمله غذا، محیط زیست، تشخیص بیماری‌ها، بررسی و نظارت‌های پزشکی و سیستم‌های امنیتی ضدتروریسم تبدیل شده‌اند. حسگرهای الکتروشیمیایی به طور معمول به حسگرهای آمپرومتری، حسگرهای پتانسیومتری و حسگرهای سنجش امپدانس طبقه‌بندی میشوند. ایجاد مواد الکترودی جدید با هدایت، پایداری و مساحت سطح زیاد و مؤثر در کارایی بالای حسگرهای الکتروشیمیایی از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. در دو دهه گذشته، نانومواد در تهیه و ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی به دلیل برخورداری از مزایای بی‌شماری از جمله خواص الکترونیکی، مکانیکی و کاتالیتیکی بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌اند و به طور قابل توجهی الگوی پیشرفت حسگرها را تغییر داده‌اند.

پتانسیومتری: اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود شناور در یک محلول، وقتی تقریباً جریانی از مدار عبور نمی‌کند را پتانسیومتری می‌نامند. در روش پتانسیومتری، اطلاعات درباره ترکیب یک نمونه از طریق پتانسیلی که بین دو الکتروود ظاهر می‌شود به دست می‌آید. این روش معمولاً اطلاعاتی از غلظت (فعالیت) یون در نمونه فراهم می‌کند. پتانسیومتری یک روش تجزیه‌ای کلاسیک است که با گسترش سریع الکتروودهای انتخابی جدید و اجزای الکترونیکی بسیار حساس و پایدار از سال 1970 گستره کاربردهای تجزیه‌ای وسیعی یافته است. الکتروودهای پتانسیومتری انتخابگر برای ارزیابی بسیاری از یونها و الکتروولیت‌ها به کار می‌روند.

پتانسیومتری به دو فرم پتانسیومتری مستقیم و تیتراسیون‌های پتانسیومتری صورت می‌گیرد. در پتانسیومتری مستقیم از پتانسیل اندازه‌گیری شده و با استفاده از رابطه نرنست، رابطه 1-2 می‌توان به فعالیت گونه شیمیایی مورد نظر پی برد.

$$E_{cell} = E_{0cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad 2-1$$

در این رابطه، R ثابت گازها، F ثابت فارادی، T دمای مطلق و Q نسبت غلظت یون در آند به نسبت غلظت یون در کاتد است. کمترین حد تشخیص در پتانسیومتری توسط الکتروودهای انتخابی یون تأمین می‌شود. الکتروود انتخابی یون، الکتروود شناساگری است که می‌تواند به‌طور انتخابی فعالیت یک گونه یونی ویژه را اندازه بگیرد. الکتروودهای انتخابی یون، عمدتاً ابزارهایی بر پایه غشا هستند که از یک ماده رسانای یون با نفوذپذیری انتخابی تشکیل شده‌اند. pH متر مثال پرکاربردی از الکتروودهای انتخابی یون است که در آن از اختلاف پتانسیل ناشی از تفاوت غلظت H^+ برای تعیین اسیدیته نمونه استفاده می‌شود. در تیتراسیون پتانسیومتری، تغییرات پتانسیل الکتروود در جریان واکنش شیمیایی طی تیتراسیون در جریان صفر یا ثابت، اندازه‌گیری می‌شود. تغییر ناگهانی پتانسیل در نقطه تعادل، پایان اندازه‌گیری (نقطه اکی والان) را مشخص می‌کند [6].

آمپرومتری: در روش آمپرومتری شدت جریان حاصل از برهمکنش اکسایش یا کاهش گونه الکتروفعال در پتانسیل اعمال شده، طی واکنش الکتروشیمیایی اندازه‌گیری می‌شود. اساس آمپرومتری بر رابطه بین شدت جریان و غلظت ترکیب الکتروفعال (که در تولید یا مصرف الکترون نقش دارد) استوار است.

کرونوآمپرومتری یک تکنیک آمپرومتری است که در آن پله پتانسیل به الکترود شناساگر اعمال شده و جریان به عنوان تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود.

هدایت‌سنجی: هدایت الکتریکی یا رسانایی هر محلول را جابه‌جایی یون‌های موجود در آن به وجود می‌آورد و برای آگاهی از این رسانایی، کافی است حجم کوچکی از محلول را بین دو الکترود شناور در آن قرار داده، عبور جریان ناشی از اختلاف پتانسیل بین دو الکترود را مورد بررسی قرار داد. بزرگی این رسانایی در اثر واکنش شیمیایی تغییر می‌یابد. اندازه‌ی هدایت محلول‌ها، تابع تعداد ذرات باردار یا یون‌های موجود در محلول است و مقدار آن از روی شدت جریان حاصل از اعمال اختلاف پتانسیل معین بین دو الکترود، قابل ارزیابی است. حدود مشارکت یون‌ها در ایجاد هدایت الکتریکی نیز تابع غلظت، بار و میزان تحرک آنها می‌باشد. هدایت محلول بستگی به ابعاد الکترودهایی دارد که جریان الکتریسیته از آن عبور می‌کند. هدایت محلول متناسب با معکوس فاصله بین دو الکترود و هم چنین متناسب با مساحت سطح مقطع الکترود می‌باشد. این روش اگر چه بر پایه اندازه‌گیری هدایت الکتریکی استوار است و مکانیسم پاسخ بر اساس واکنش الکتروشیمیایی نیست اما جزو روش‌های الکتروشیمیایی طبقه‌بندی می‌شود [6].

حسگرهای الکتروشیمیایی را می‌توان بر اساس الکترولیت به حسگرهای با الکترولیت مایع و جامد تقسیم‌بندی کرد. برای آنالیز گاز H₂S، حسگرهای الکترولیت جامد معمولاً به کار می‌روند. این حسگرها را بر اساس اصول کارشان نیز می‌توان تفکیک کرد. همانگونه که گفته شد روش آمپرومتری سیگنال جریان تولید می‌کند که غلظت آنالیت را با قانون فارادی و قوانین انتقال جرم ارتباط می‌دهد. این روش برای پوشش دادن محدوده وسیعی از آنالیت‌ها [مثل CO، اکسیدهای نیتروژن، H₂S، O₂، گلوکز، گازهای منحصر به فرد (مثل هیدرازین¹) و بسیاری بخارات دیگر] به کار می‌رود. به طور خاص‌تر، توسط وانگ و همکاران، یک الکترولیت جامد پلیمری (SPE) - الکترود Pt برای تعیین کیفی فاز گازی H₂S (مخلوط گاز H₂S+N₂) در شرایط آزمایشگاهی تست شد.

به طور مشابه یک الکترود پخش گاز آگریز SPE شامل ذرات Pt پخش شده در یک ساختار متخلخل برای تعیین کیفی H₂S به کار رفت. بر اساس این روش، آنها قادر به اندازه‌گیری H₂S در محدوده 0-100 ppm شدند. پایداری حسگر SPE-H₂S نیز به طور متوالی در 7 ماه در دمای محیط با ورود H₂S 100 ppm به حسگر به مدت 4 ساعت در روز تست شد. در حین این دوره، رو به زوال بودن عملکرد را مشاهده کردند. بعد از بررسی دقیق، پی بردند که انباشت سولفور عنصری نقش اصلی در کاهش عملکرد این حسگر دارد [4].

به عنوان کاربرد دیگر از حسگر الکتروشیمیایی، یو² و همکاران غشاء نافون پیش‌فرآوری شده با H₂SO₄ را به عنوان حسگر الکترولیت جامد برای گاز H₂S به کار بردند. به علاوه، به علت اندرکنش بین Pt و بسیاری از گازها، یک کاتالیست Au به عنوان الکترود دیگر برای بهبود بخشیدن حساسیت به گاز H₂S استفاده شده است. یو و همکاران، بر اساس ولتامتری چرخه‌ای توانستند H₂S را در محدوده 1-100 ppm اندازه‌گیری کنند. قابلیت آشکارسازی این ابزار حسگری 0/1 ppm بود [4].

¹ -Hydrazine

² -Yu

توسط کرامر و همکاران حسگرهای الکتروشیمیایی متشکل از الکترولیت جامد سرامیک فلزی (سرمت¹) برای آشکارسازی H₂S و دیگر ترکیبات گازهایی سولفور (SO₂ و CS₂) که در فرآیندهای صنعتی انتشار می‌یابند، مورد بررسی قرار گرفتند. این حسگر با ولتاژمتری چرخه‌ای راه اندازی شد تا یک نمایه² جریان - ولتاژ برای هر آنالیت ایجاد کند. بر اساس این روش، آنها توانستند که H₂S را از بین دیگر ترکیبات گازی در محدوده ppm با قیمت کم و قابلیت استفاده مجدد آشکارسازی کنند [4].

صرفنظر از روش‌های آمپرومتری ذکر شده در بالا، روش پتانسیومتری نیز برای پایش H₂S مورد بررسی قرار گرفت. حسگرهای پتانسیومتری در مقایسه با حسگرهای آمپرومتری می‌توانند پتانسیل الکتریکی (ولتاژ) را اندازه بگیرند. به عنوان مثالی از این کاربرد، لیانگ و همکاران، یک حسگر لوله‌ای جمع و جور بر اساس رسانای ابر یونی سدیم (NASICON)³ و الکتروکد حسگری SnO₂ آلائیده با Pr₆O₁₁ برای آشکارسازی گاز H₂S ساختند. این حسگر قادر به آشکارسازی H₂S در محدوده 5-50 ppm بود. علاوه بر این، این حسگر انتخابگری خوب به H₂S از بین گازهای تداخلی معمول (مثل SO₂، NO₂، CH₄ و CO) نشان می‌داد در حالی که مقاومتی عالی نسبت به بخار آب داشت. به این ترتیب، این روش نیز پتانسیل فوق‌العاده‌ای برای کاربردهای عملی دارد [4].

3-1-2- حسگرهای اپتیکی

حسگرهای شیمیایی اپتیکی معمولاً روش‌های عبور اپتیکی را به کار می‌برد تا اطلاعات آنالیت را بدهد. در طراحی این نوع حسگرها اغلب یک موجبر (یا فیبر نوری) و یک پوشش به کار می‌رود. وقتی آنالیت در فصل مشترک فیبر و پوشش قرار گیرد با نور اندرکنش می‌کند. بنابراین سیگنال آزمایشگاهی برای آنالیز کمی و/یا کیفی می‌تواند به علت پدیده جذب یا گسیل ثبت شود.

حسگرهای شیمیایی اپتیکی معمولاً به دو نوع، دسته‌بندی می‌شوند (مستقیم و معرف واسطه⁴). در حسگری مستقیم، آنالیت به طور مستقیم از طریق خواص اپتیکی ذاتی اش آشکار می‌شود (مثل جذب و لومینسانس). روش‌های به کار رفته برای حسگری مستقیم آنالیت‌ها شامل مادون قرمز (IR)، تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، مادون قرمز غیرپاشنده (NDIR)⁵، حسگری لیزر دیودی و جذب ماوراء بنفش (UV) می‌شوند.

ولیکن برای حسگرهای با معرف واسطه یک تغییر در پاسخ اپتیکی عامل واسطه (مثل، مولکول رنگی حساس آنالیت) برای اندازه‌گیری در نظر گرفته می‌شود [4].

4-1-2- حسگرهای پلیمر رسانا (CPS⁶)

حسگرهای پلیمر رسانا (CPS) به دلیل ساخت ساده، تکرارپذیری زیاد، آهنگ واکنش سریع و قیمت مقرون به صرفه به طور وسیع برای حسگری گاز به کار می‌روند. ایده اصلی، مخلوط کردن مواد رسانا (مثل کربن سیاه، نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره

1 - Cermet

2 - Profile

3 - sodium (Na) Super Ionic Conductor

4 - reagent-mediated

5 - Nondispersive Infrared Detector

6 - Conducting polymer sensors

(SWCNT) و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs)) با پلیمرهای منتخب برای گاز هدف است تا یک حسگر کامپوزیت پلیمری رسانا تشکیل دهد. این ماده کامپوزیتی با روش‌های شدن روی زیرلایه حسگر، می‌تواند به عنوان یک حسگر شیمیایی مقاوم باشد. مواد رسانا به عنوان یک مسیر رسانش عمل می‌کنند در حالی که پلیمرها حساسیت به گاز هدف را فراهم می‌کنند. وقتی غلظت مواد رسانا از آستانه نفوذ¹ پلیمر فزونی یابد، می‌توان با یک مولتی‌متر مقدار مقاومت الکتریکی را از طریق مسیرهای رسانش به‌تازگی تشکیل یافته اندازه گرفت. وقتی گاز هدف با مواد کامپوزیت تماس یابد، پلیمر از طریق اندرکنش با گاز حجیم می‌شود. به سبب اینکه CPSها غالباً در دمای اتاق عمل می‌کنند، نیاز به واحدهای گرمکن نیست. حساسیت CPSها در محدوده 1-100 ppm و مشکل اصلی CPSها حساسیت زیاد آنها به رطوبت است.

محققین مواد کامپوزیتی مختلف برای حسگری H₂S استفاده کرده‌اند. نمک‌های فلزی و نانوفیبرهای پلی‌آیلین را برای شکل دادن یک ماده جدید کامپوزیتی به منظور افزایش پاسخ حسگری به کار بردند. نمک فلزی با H₂S اندرکنش می‌دهد تا سولفید فلزی مرتبط را تشکیل دهد. توسط شیرست² و همکاران یک شبکه هیبریدی نانوذره-طلا-نانوسیم پلی‌آیلین برای کاربرد آشکارسازی H₂S گزارش شده است [4].

5-1-2- حسگرهای پیزوالکتریک

دو نوع ابزار پیزوالکتریک برای حسگری H₂S وجود دارد کریستال کوارتز میکروتعدالی (QCM³) و ابزارهای موج صوتی سطحی⁴ (SAW). این ادوات به صورت ابزارهای حسگری تغییر جرمی⁵ ساخته شده‌اند. ابزار QCM یک دیسک پوشانده شده با پلیمر تشدیدی همراه با الکترودهای فلزی است و هر طرف آن به یک سیم قلع وصل شده است. در مد عملکردی، ابزار در یک فرکانس مشخصه از طریق تحریک توسط یک سیگنال نوسانی خاص به حال تشدید می‌رسد. وقتی گاز توسط پلیمر جذب شود در نتیجه افزایش جرم ابزار، فرکانس تشدید کاهش می‌یابد. کاهش فرکانس به طور معکوس با جرم گاز جذب شده توسط پلیمر متناسب است. معمولاً QCM حساسیت تا بیش از 1 ng تغییر جرم را دارد. به هر حال، یکی از معایب این نوع حسگرها آنست که وقتی ابعاد کاهش یابد به علت ناپایداری در اثر افزایش نسبت سطح به حجم سیستم نویزی (پر آشوب) می‌شود. نوع دیگر حسگر پیزوالکتریک ابزار SAW است. برخلاف QCM، SAW بر اساس این اصل استوار است که موج ریلی⁶ به جای حجم روی سطح عبور می‌کند. حسگرهای SAW می‌توانند در فرکانس‌های خیلی بیشتر از حسگرهای QCM عمل کنند. از آنجایی که حسگرهای SAW تغییرات فرکانس بیشتری را می‌توانند نشان دهند، این ابزار برای تغییرات تا بیش از جرم pg¹ مناسب می‌باشد [4].

¹ - percolation threshold

² - Shirsat

³ - Quartz crystal microbalance

⁴ - surface acoustic wave

⁵ - mass-change-sensing devices

⁶ - Rayleigh wave

2-2- مطالعه عملکرد حسگرهای الکتروشیمیایی گاز

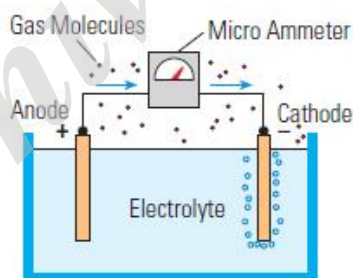
حسگرهای الکتروشیمیایی گاز بسته به شرایط استفاده از ویژگی‌های مخصوص به خود برخوردارند ولی از اصول مشابهی نیز پیروی می‌کنند. چالش دانشمندان در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی انتخاب مواد مناسب و چینش هندسی آنها به منظور کارکرد بهینه است. تغییرات کوچک در جزئیات طراحی می‌تواند اثرات عمیقی بر دقت، زمان پاسخ، حساسیت، انتخابگری و عمر حسگر داشته باشد.

گازی که با حسگر در تماس قرار می‌گیرد از روزنه موئینه کوچک عبور کرده سپس از سد آبگریز نفوذ می‌کند و نهایتاً به سطح الکتروود می‌رسد. گاز در سطح الکتروود شناساگر واکنش می‌دهد که مکانیزم آن اکسیداسیون یا احیا می‌باشد. با مقاومت قرار گرفته بین الکتروودها، جریان متناسب با غلظت گاز بین آن‌د و کاتد جریان می‌یابد. به همین دلیل این حسگرهای الکتروشیمیایی گاز به نام آمپرومتریک¹ یا میکرو پیل سوختی² نیز نامیده می‌شود [7].

همانگونه که گفته شد حسگرهای گاز سمی، سلول‌های الکتروشیمیایی هستند که در مد آمپرومتریک کار می‌کنند که بدان معنی است که جریانی تولید می‌شود که به طور خطی متناسب با کسر حجمی گاز سمی همانند CO یا H₂S است [8]. بسته به گاز مورد نظر، ترکیب الکتروولیت و مواد الکتروودهای حس کننده باید انتخاب شود و با انتخاب درست این مواد انتخابگری نسبت به گاز مورد نظر حاصل شود.

2-2-1- سل‌های دو الکتروودی:

ساده‌ترین نوع حسگرهای الکتروشیمیایی دارای دو الکتروود هستند که عملکرد الگووار آن در شکل 2-2 نشان داده شده است [7].



شکل 2-2- عملکرد الگووار حسگر الکتروشیمیایی دو الکتروودی

ساده‌ترین ساختار حسگر که بر اساس اصول الکتروشیمیایی کار می‌کند دارای دو الکتروود شناساگر³ و کمکی⁴ است که با لایه نازکی از الکتروولیت مجزا شده‌اند و به وسیله یک مدار خارجی با مقاومت پایین مرتبط شده‌اند. گاز نفوذ کرده به داخل حسگر در سطح الکتروود شناساگر به وسیله اکسیداسیون یا احیا واکنش می‌دهد که موجب ایجاد جریان در مدار خارجی می‌گردد. جریان متناسب با غلظت گاز بوده و از طریق یک مقاومت بار⁵ می‌تواند اندازه گرفته شود.

¹ -amperometric gas sensor

² - micro fuel cell

3-Sensing

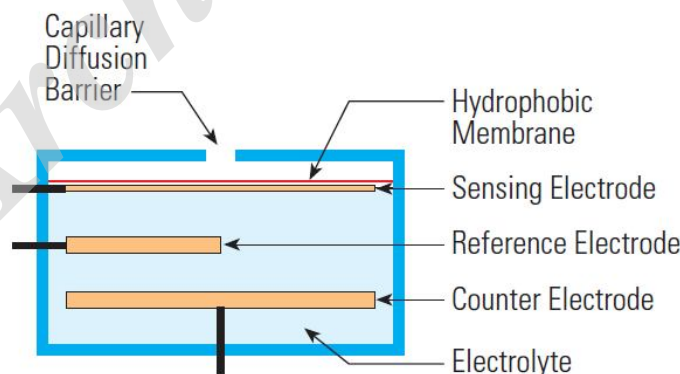
4-counter

5-load resistor

برای آنکه واکنش صورت گیرد پتانسیل الکتروود شناساگر باید داخل محدوده‌ای مشخص باشد. همچنانکه غلظت گاز افزایش می‌یابد و همچنین جریان نیز افزایش می‌یابد تغییر در پتانسیل الکتروود کمکی رخ می‌دهد (قطبش^۱). با الکترودهایی که به وسیله یک مقاومت بار ساده به هم متصل شده‌اند پتانسیل الکتروود شناساگر از پتانسیل الکتروود کمکی تأثیر می‌پذیرد. اگر افزایش غلظت گاز ادامه یابد، پتانسیل الکتروود شناساگر نهایتاً بیرون از محدوده مجاز خواهد شد و در این حالت پاسخ حسگر غیر خطی خواهد شد و این موضوع به طور مؤثر حد بالای غلظت گاز را که حسگر دو الکتروودی می‌تواند اندازه بگیرد محدود می‌کند.

2-2-2- سل‌های سه الکتروودی

توسط الکتروود مرجع و به کارگیری یک مدار خارجی پتانسیواستاتیک می‌توان از محدودیتی که به‌وسیله قطبش الکتروود شناساگر ایجاد می‌شود، اجتناب نمود. با چنین ترتیبی الکتروود شناساگر در یک پتانسیل ثابت نسبت به الکتروود مرجع نگه داشته می‌شود. جریانی از الکتروود مرجع گرفته نمی‌شود بنابراین هر دو در یک پتانسیل ثابت نگهداری می‌شود. الکتروود کمکی هنوز برای قطبش آزاد است اما این موضوع تأثیری روی الکتروود شناساگر نداشته و بنابراین حسگر را به هیچ شکل محدود نمی‌سازد [9]. یک مدار پتانسیواستاتیک پتانسیل الکتروود شناساگر را نسبت به پتانسیل الکتروود مرجع ثابت نگه می‌دارد [8]. نتیجتاً محدوده غلظتی که حسگر سه الکتروودی برای اندازه‌گیری آن استفاده می‌شود بسیار بزرگ‌تر است. اکثر سل‌ها طراحی سه الکتروودی دارند. با کنترل پتانسیل الکتروود شناساگر، سل انتخابگری بیشتری را نشان می‌دهد و پاسخ بهبود یافته‌ای به گاز هدف نشان می‌دهد. مزیت برجسته طراحی سه الکتروودی آن است که اجازه می‌دهد ولتاژ بایاس به حسگر اعمال شود. بنابراین اکسیداسیون یا احیای گازهای کمتر واکنش‌دهنده الکتروشیمیایی را موجب می‌شود. تعبیه چنین بایاسی واکنش‌هایی را ارتقاء می‌دهد که به طور معمول در پتانسیل مرجع الکتروود که در حالت بایاس نشده، پتانسیل الکتروود شناساگر است اتفاق نمی‌افتد [9].

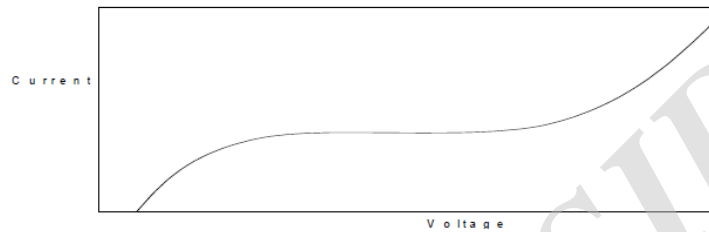


شکل 2-3 - نمای الگووار سل حسگر سه الکتروودی. سه نوار فلزی هر الکتروود را به سه بین خارج از بدنه حسگر وصل می‌کند.

الکتروود مرجع پتانسیل الکتروود شناساگر را به گونه‌ای نگه می‌دارد که مطمئن باشیم که همیشه در ناحیه درستی از منحنی ولتاژ - جریان کار می‌کند. مهم است که الکتروود مرجع پتانسیل پایداری داشته باشد که الکتروود شناساگر را در پتانسیل الکتروشیمیایی درستی قرار دهد.

3-2-2-2- منحنی‌های ولتاژ - جریان

جریان الکتروود شناساگر وقتی که پتانسیل اعمالی تغییر کند، تغییر می‌نماید که منحنی ولتاژ - جریان را تولید می‌کند. نمودار 2-1 یک منحنی نوعی ولتاژ جریان را نشان می‌دهد.



نمودار 2-1- منحنی نوعی ولتاژ جریان یک حسگر الکتروشیمیایی

باید توجه نمود که یک ناحیه تخت چند صد میلی ولتی وجود دارد که جریان تولید شده تقریباً از پتانسیل اعمالی مستقل است. این ناحیه منحنی ولتاژ - جریان به عنوان ناحیه تخت جریان محدود شده به انتقال یا نفوذ¹ شناخته می‌شود. این ناحیه تخت به این دلیل به وجود می‌آید که جریان به طور کامل به وسیله شار نفوذی یا انتقال جرم گاز الکترواکتیو (مثلاً CO یا H₂S) به الکتروود شناساگر کنترل می‌شود، این شار مستقل از پتانسیل اعمالی به الکتروود است. از سوی دیگر در این ناحیه تخت، جریان با سینتیک الکتروشیمیایی در فصل مشترک الکتروود/ الکتروولیت کنترل می‌شود.

حسگر گاز سمی باید با پتانسیل الکتروود شناساگری کار کند که در ناحیه تخت محدود شده به نفوذ قرار دارد. بنابراین جریان خروجی به طور بحرانی نسبت به پتانسیل اعمالی یا به افت و خیزهای کوچک پتانسیل الکتروود مرجع (به طور مثال پتانسیل‌های الکتروود مرجع با دما تغییر می‌کند) حساس نمی‌باشد.

برای بسیاری از حسگرهای گازهای سمی معلوم شده است که ولتاژ صفر اعمالی به الکتروود شناساگر نسبت به الکتروود مرجع به طور مناسب متناظر با ناحیه تخت است.

به هر حال حسگرهای معینی (نظیر اکسید نیتریک NO) یک ولتاژ بایاس لازم دارند تا احیای NO را بیشتر از اکسیداسیون NO₂ تضمین کنند.

هنگام کار در ناحیه تخت جریان محدود شده به انتقال یا نفوذ، جریان اندازه‌گیری شده (I_L) باید به طور خطی به غلظت یا حجم کسری گاز سمی (C_T) در محیط خارج مطابق معادله 2-2 وابسته باشد.

$$I_L = k C_T \quad 2-2$$

در این معادله k ضریب تناسب است.

در واقع این معادله روی تمام محدوده حسگر فرض می‌شود.

¹ - diffusion or transport limited current plateau

اگر چه حسگرهای گاز سمی الکتروشیمیایی برای کار کردن در ناحیه تخت طراحی می‌شوند تا حساسیت نسبت به تغییرات کوچک پتانسیل الکتروود مرجع را کاهش دهد ولی نمی‌توان نتیجه‌گیری کرد که تغییرات کوچک در پتانسیل الکتروود مرجع کاملاً قابل صرف‌نظر کردن است. با یادآوری آن که الکتروود شناساگر ظرفیت بالایی نوعاً حدود 50-200 mF دارد. بنابراین هر تغییری در الکتروود مرجع یا پتانسیل الکترونیکی به وسیله مدار پتانسیواستات به الکتروود شناساگر اعمال می‌شود [8].

Archive of SID

4-2-2-4- اجزای مهم حسگر الکتروشیمیایی:

4-2-2-4-1 الکتروود

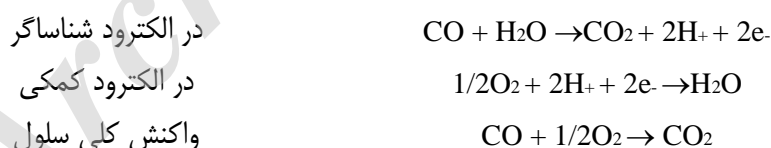
الکتروودها نیمه واکنش سلول را در یک دوره زمانی طولانی انجام می‌دهند. انتخاب مواد الکتروودها خیلی مهم است که نوعاً الکتروود از فلزات نوبل مانند پلاتین یا طلا ساخته می‌شوند [7]. انتخاب ماده الکتروود تأثیر مهمی روی گازی که حسگر می‌تواند با آن واکنش داشته باشد خواهد داشت. هر یک از واکنش‌هایی که در یک حسگر صورت می‌گیرد با یک الکتروود ویژه انجام می‌شود [9].

حسگرها بسته به نوعشان می‌توانند دو، سه و یا حتی چهار الکتروود داشته باشند. البته مرسومترین نوع دارای سه الکتروود شناساگر، کمکی و مرجع است. بسته به طراحی حسگر هر سه الکتروود می‌تواند از مواد متفاوت ساخته شود تا واکنش‌های سلول را کامل کند [7].

در حسگرهای الکتروشیمیایی معمولاً الکتروودهای شناساگر، کمکی و مرجع از طریق یک مدار پتانسیواستات¹ بهم متصل هستند که هدف اصلی آن تنظیم پتانسیل بایاس الکتروود شناساگر از طریق پتانسیل الکتروود مرجع است. الکتروود شناساگر برای بهینه کردن اکسایش یا کاهش گازی که باید مورد اندازه‌گیری قرار بگیرد، طراحی می‌شود. این الکتروود امکان می‌دهد تا گاز با الکتروود کاتالیست و الکتروولیت اتصال برقرار کند تا یک فصل مشترک سه فاز گاز، مایع، جامد ایجاد شود. دو الکتروود دیگر در سل، الکتروود کمکی و مرجع هستند و معمولاً ترکیب شیمیایی نظیر الکتروود شناساگر دارند [10]. الکتروود شناساگر سطحی است که روی آن اکسایش (CO, H₂S, NO, SO₂) یا کاهش الکتروشیمیایی (NO₂, Cl₂) روی می‌دهد [8]. اکسایش یا کاهش در الکتروود شناساگر جریانی تولید می‌کند که معمولاً به طور خطی با مقدار گاز اکسید شده یا احیاء شده متناسب است؛ بنابراین این جریان نیز با غلظت گاز در الکتروود متناسب است [10].

الکتروود کمکی واکنش الکتروود شناساگر را تکمیل می‌کند. اگر الکتروود شناساگر گاز را اکسید کند، بنابراین الکتروود کمکی باید بعضی از سایر مولکول‌ها را احیا کند.

به طور مثال در خصوص گاز CO:



هر چه غلظت CO بالاتر باشد الکتروود کمکی باید سخت‌تر فعالیت کند و بنابراین باید اکسیژن بیشتری مصرف شود. برخلاف الکتروود شناساگر، پتانسیل الکتروود کمکی مجاز است که تغییر کند. پتانسیل الکتروود کمکی در هوای تمیز (بدون گاز هدف)، نزدیک الکتروود شناساگر است اما هنگامی که جریان بین الکتروود کمکی و شناساگر برقرار شود، پتانسیل افزایش می‌یابد [8].

آنچه در عمل اتفاق می‌افتد آنست که پتانسیل الکتروود شناساگر در خلال واکنش الکتروشیمیایی پیوسته که در سطح الکتروود اتفاق می‌افتد ثابت نمی‌ماند و این موضوع موجب بدتر شدن عملکرد حسگر در دوره زمانی گسترده می‌شود. الکتروود مرجع داخل الکتروولیت تقریباً نزدیک الکتروود شناساگر قرار می‌گیرد. یک پتانسیل ثابت پایدار به الکتروود شناساگر اعمال می‌شود و

¹ - Potentiostat

الکتروود مرجع مقدار این پتانسیل ثابت را در الکتروود شناساگر برقرار می‌کند. مولکول‌های گاز در الکتروود شناساگر واکنش داده و جریان بین الکتروود شناساگر و الکتروود کمکی اندازه‌گیری می‌شود و نوعاً مستقیماً مربوط به غلظت گاز است. علاوه بر این در خصوص اهمیت الکتروود مرجع باید اشاره نمود که بعضی از حسگرهای الکتروشیمیایی برای فعال شدن نسبت به گاز مورد نظر نیازمند انرژی الکتریکی خارجی هستند. برای حسگری که نیازمند یک ولتاژ خارجی تحریک کننده¹ می‌باشد مهم است که پتانسیل ثابت و پایدار در الکتروود شناساگر داشته باشیم. مقدار ولتاژ اعمالی به الکتروود شناساگر، حسگر را برای گاز هدف اختصاصی می‌سازد [7].

همانگونه که گفته شد به طور مرسوم در ساخت الکتروودها از فلزات نوبل مانند پلاتین، طلا، پالادیوم، مخلوط‌ها یا آلیاژهای آنها استفاده می‌شود که گهگاه برای ارتقای عملکرد آنها، موادی نیز به آنها اضافه می‌شود. مواد انتخاب شده همچنین باید تا حد معقولی رسانای الکترون باشد. سایر مواد برای الکتروود همانند ایریدیوم، اسمیوم، نقره، کربن و مخلوط‌ها یا آلیاژهای آنها است. به عنوان یک نمونه خاص به الکتروود نفوذ گاز آبگریز² همانند آنچه در فناوری پیل‌های سوختی استفاده می‌شود اشاره می‌نماییم. در این نوع از الکتروود، کاتالیست فعال ریز خرد شده با ذرات ریز پلی‌تترا فلورواتیلن (PTFE) که به عنوان چسب عمل می‌کند و آبگریز بوده و با الکتروولیت‌های آبی خیس نمی‌گردد به خوبی مخلوط می‌شود و در این حالت راه‌هایی برای نفوذ گاز از میان الکتروود باقی می‌ماند. این مخلوط کاتالیستی ممکن است شامل توری رسانای مناسب باشد که نهایتاً با لایه‌ای از PTFE متخلخل، نسبت به آب مقاوم می‌شود.

در روش دیگر ممکن است مخلوط کاتالیست با فشار روی نوار PTFE بچسبد.

هنگامی که از مایعات یونی به عنوان الکتروولیت استفاده می‌شود ماهیت یونی الکتروولیت با الکتروودهای آبگریز بسیار سازگار است. هنگامی که گاز آشکارسازی شده نظیر مونوکسید کربن یا سولفید هیدروژن عامل کاهنده داشته باشد که در الکتروود شناساگر (آند) اکسید شود، الکتروود کمکی (کاتد) باید قادر به ادامه فرآیند احیا (کاتدیک) باشد. مثال‌هایی از چنین الکتروودهایی، الکتروودهای دی‌اکسید سرب و الکتروودهای کاهنده اکسیژن است.

برای گازهای قابل اکسید شدن مناسب است که الکتروود کمکی از همان نوع الکتروود شناساگر باشد که به عنوان الکتروود احیای اکسیژن عمل می‌کند و ذخیره اکسیژن آن از طریق نفوذ از محیط اطراف تأمین می‌شود [11].

2-2-4-2- الکتروولیت

همانگونه که قبلاً اشاره شد حسگرهای الکتروشیمیایی را می‌توان بر اساس الکتروولیت به حسگرهای با الکتروولیت مایع و جامد تقسیم‌بندی کرد. الکتروولیت باید واکنش سلول را تسهیل کند و به طور کارآمد بار یونی را به سوی الکتروودها انتقال دهد. در خصوص الکتروولیت‌های مایع اگر الکتروولیت خیلی سریع تبخیر شود سیگنال حسگر تخریب می‌شود [7]. الکتروولیت که اتصال الکتریکی یونی بین الکتروودها را فراهم می‌کند، معمولاً با کمک جداکننده‌های آبدوست³ با استفاده از خصلت موئینگی⁴ امکان انتقال الکتروولیت را فراهم می‌کند [10].

¹ -driving voltage

² - hydrophobic gas-diffusion electrode

³ - Hydrophilic

⁴ - Capillary

در خصوص ترکیبات الکترولیت‌های مایع و استفاده از آنها در حسگرهای گاز به نمونه‌هایی اشاره می‌شود:
در حسگر مونوکسید کربن شرکت CiTicel یک محلول آبی اسید سولفوریک، الکترولیت است که رسانندگی بالا را ایجاد می‌کند.

عموماً در حسگرهای پیل سوختی الکترولیت مایع، محلول‌های آبی جذب شده در مواد جداکننده بین الکترودها از اسیدهای معدنی قوی و هیدروکسیدهای قلیایی از نمک‌های خنثی می‌باشد.

موضوع مهم در چنین حسگرهای الکتروشیمیایی، تعادل آب است. هنگامی که بین غلظت بخار آب داخل سلول و محیط آنسوی سد نفوذ تفاوت وجود داشته باشد آب بین الکترولیت مایع و محیط تبادل می‌شود.

به طور مثال در شرایط سرد و مرطوب یک الکترولیت آبی می‌تواند تا حدی رقیق شود که نقطه ذوب آن بالاتر از دمای محیط شود و در نتیجه الکترولیت منجمد شود که مانع از رسانش الکتروشیمیایی از یک الکتروده به دیگری می‌گردد.

در شرایط خشک ممکن است الکترولیت تا حدی آب از دست بدهد که پیوستگی الکترولیت بین الکترودها مخدوش شود. همچنین ممکن است که در شرایط خشک غلظت ماده حل شده در الکترولیت از حد انحلال‌پذیری آن بیشتر شده و موجب تشکیل بلور گردد. حالت دیگر آنست که در وضعیت استفاده از اسیدهای معدنی قوی، الکترولیت بیش از اندازه غلیظ شود و به مواد مربوط به بدنه و درزبندی‌ها آسیب وارد نماید.

به شکل نظری حسگرهای با الکترولیت غیرآبی می‌تواند محسناتی بر سیستم‌های آبی داشته باشد. به طور خاص فشار بخار پایین و نداشتن ملاحظات مربوط به تعادل آب از آن جمله است. به علاوه عدم استفاده از آب به عنوان حلال، امکان گسترش محدوده پتانسیل عملکرد قبل از تجزیه الکترولیت را ایجاد می‌کند که به لحاظ نظری فعالیت بالاتر الکتروده را مقدور می‌سازد و حتی ممکن است بتواند باعث آشکارسازی تعداد بیشتری از گازها غیر از گازهای بدون واکنش گردد. به‌علاوه ممکن است حد بالای دمای کار افزایش یابد. البته تلاش‌های مربوط به الکترولیت‌های حلال غیر آبی نسبتاً ناموفق بوده است. به طور خاص نقطه انجماد بالاتر برخی حلال‌های غیر آبی یک عیب آشکار در شرایط سرد است. مشکلات بیشتری در رابطه با بدنه و درزبندی‌ها و این حقیقت که بسیاری از حلال‌های آلی PTFE را مرطوب کرده و بنابراین نمی‌توانند با الکترودهای نفوذ گاز پیوندی با PTFE استفاده شوند، وجود دارد.

استفاده از مایعات یونی به عنوان الکترولیت‌های مایع در حسگرهای الکتروشیمیایی به عنوان راه حلی به مشکلات تعادل آب در سیستم‌های آبی پیشنهاد شد. مایعات یونی نمک‌هایی هستند که در دماهای نسبتاً پایین (مثلاً کمتر از 100 درجه سانتیگراد) به شکل مایع وجود دارند. نسبت به مایعات یونی در دمای اتاق (RTILs)¹ که نمک‌های مایع در دمای اتاق هستند علاقه ویژه‌ای وجود دارد. از آنجایی که به طور کلی مایعات یونی فشار بخار ناچیزی دارند بسیاری از مشکلات مربوط به تبخیر الکترولیت از بین می‌رود. مایعات یونی مورد استفاده فشار بخار ناچیز یا غیرقابل اندازه‌گیری دارند.

کاتیون‌های ایمیدازولیوم یا پیریدینیوم² مثال‌هایی از کاتیون‌هایی که به عنوان جزئی از مایع یونی استفاده می‌شوند، می‌باشند. هالیدها، نیترات‌ها، نیتريت‌ها، تترافلوروبورات‌ها، هگزاfluورو فسفات‌ها، تری‌فلوروئورومتان سولفونات‌ها و سایر پلی‌فلوروآلکان سولفونات‌ها مثلاً نونافلیت، بیس (تری‌فلوروئورومتیل سولفونیل) ایمیدها، متیل سولفات‌ها، استات‌ها، فلوروئور استات‌ها و سایر آنیون‌های فلوروئور آلکانوئیک اسید مثال‌هایی از آنیون‌های مناسب هستند.

¹-room temperature ionic liquids

²- imidazolium or pyridinium cations

مثال‌های خاص از الکترولیت‌های مایع یونی متیل‌اکتیل - ایمیدازولیوم - کلرید و بوتیل - متیل - ایمیدازولیوم - بیس - تری‌فلوئورومتان - سولفونیمید هستند که هریک مایع یونی پروتیک¹ می‌باشند.

انتظار می‌رود که فقدان پروتون در دسترس بتواند سودمندی مایعات یونی پروتیک را به عنوان الکترولیت به‌ویژه برای آشکارسازی CO محدود سازد. به علاوه مایعات یونی پروتیک که در اکثر متون بیان شده گرانبوی بالا داشته که مخصوصاً در دمای پایین سرعت آنها را در پاسخ محدود می‌نمایند. به منظور رفع این مشکلات می‌توان از ترکیب بیس تری‌فلوئورومتان سولفونیمید و/یا یک دی‌الکیل سولفون، دی‌اریل سولفون، الکیل اریل سولفون، الکیل اسیل سولفون، بوریک اسید، الکیل بورونیک اسید، اریل بورونیک اسید، دی‌الکیل فسفات، تری‌الکیل فسفات، الکیل کربنات، الکانوئیک لاکتون استفاده نمود و اغلب یک مایع یونی پروتیک² به‌دست می‌آید. در دسترس بودن پروتون‌ها برای واکنش‌های الکتروده مهم است و الکترولیتی با حساسیت کافی به‌دست خواهد آمد. عموماً مقدار کمی آب برای عملکرد الکترولیت لازم است. معمولاً آب به‌طور عمدی به الکترولیت اضافه نمی‌شود بلکه به مقدار کافی از اتمسفر جذب الکترولیت می‌شود.

منظور از الکترولیت‌های مایع در اینجا ترکیبی است که قادر است یک جریان الکتریکی را با حرکت یون‌ها از بین الکترولیت ایجاد نماید و فشار و دمای عملکرد آن در حالت مایع است.

ساختار نوعی حسگر گاز در این وضعیت نیز شامل الکتروده شناساگر و کمکی مسطح است و جداکننده مسطح متخلخل نارسانای آبدوست بین دو الکتروده و در تماس با آنها قرار داده می‌شود. همچنین این جداکننده با یک فتیله متخلخل غیررسانای آبدوست کشیده شده تا محفظه الکترولیت در تماس است. حسگر می‌تواند دارای الکتروده مرجع نیز باشد. این حسگر برای آشکارسازی گازهای قابل اکسید شدن مانند مونوکسید کربن، سولفید هیدروژن، اتیل الکل، دی‌اکسید سولفور، اکسید نیتریک و گازهای مشابه و ترجیحاً مونوکسید کربن و سولفید هیدروژن قابل استفاده است.

به منظور سازگاری اجزای حسگر با الکترولیت مایعات یونی در این وضعیت، بدنه از پلاستیک‌هایی نظیر آکرلیک‌ها، پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، PTFE و ABS ساخته می‌شود [11].

¹ - بدون پروتون

² - پروتون‌دار

3-4-2-2- غشاء نفوذپذیر گاز (غشاء آب‌گریز)¹

از جمله اجزای مهم سلول‌های الکتروشیمیایی، سد نفوذ گاز² یا غشاء آب‌گریز است که باید به گونه‌ای طراحی شود که میزان جریان گاز رسیده به الکتروود شناساگر را محدود سازد. بنابراین الکتروود قادر خواهد بود که با همه گاز هدف که به سطحش می‌رسد واکنش دهد و هنوز فعالیت الکتروشیمیایی باقی باشد. این باقی‌مانده فعالیت تضمین می‌کند که هر سلول عمر طولانی و پایداری دمایی مناسب داشته باشد [9].

اگر از سدهایی نوعاً از غشاهای تفلونی با تخلخل پایین³ و نازک استفاده شود حسگر را پوشش غشایی⁴ می‌نامند. اگر الکتروود شناساگر با تفلن با تخلخل بالا⁵ پوشش داده شود و مقدار مولکول‌های گاز که به سطح الکتروود می‌رسد به وسیله روزنه موئینه⁶ کنترل شود حسگر از نوع دارای روزنه موئینه⁷ نامیده می‌شود.

غشاء همچنین یک محافظ مکانیکی برای حسگر است و به‌علاوه فیلتراسیون ذرات ناخواسته را نیز انجام می‌دهد.

انتخاب درست اندازه سوراخ‌های غشا و روزنه موئینه برای انتقال مقدار مناسب مولکول‌های گاز لازم است. همچنین اندازه سوراخ‌های غشا باید به گونه‌ای باشد تا از نشت مایع الکتروولیت یا خشک شدن سریع جلوگیری کند.

برای حسگر گاز غلظت‌های پایین که حساسیت بالایی دارد معمولاً غشاء آب‌گریز با تخلخل درشت استفاده می‌شود و کمتر با روزنه موئینه محدود می‌شود تا اجازه دهد که مولکول‌های گاز بیشتری عبور کند تا سیگنال کافی برای حساسیت بهتر ایجاد شود. اما این طراحی موجب می‌گردد که مولکول‌های آب الکتروولیت از حسگر خارج شوند به عبارت دیگر یک حسگر الکتروشیمیایی با حساسیت بالا به دلیل تبخیر رطوبت از میان غشاء متخلخل زمان کار نسبتاً کوتاهتری دارد [7].

الکتروود شناساگر معمولاً به این منظور طراحی می‌شود تا جریان تولید شده در پاسخ به حضور یک گاز فعال الکتروشیمیایی را حداکثر نماید. همانطور که گفته شد به منظور تنظیم محدوده غلظت گاز و حساسیت (که برحسب nA/ppm بیان می‌شود)، یک سد نفوذ گاز، شار گاز سمی رسیده به الکتروود شناساگر را کنترل می‌کند. به طور کاملاً ساده، سوراخ‌های نفوذ بزرگتر حساسیت بزرگتر و محدوده غلظت کمتر را موجب می‌شود. بنابر این به طور مثال: در حسگرهای Alphasense H₂S دارای محدوده‌های مختلف و حساسیت‌های مختلف از همان الکتروود استفاده می‌شود ولی اندازه سوراخ‌های سد نفوذ تغییر می‌کند. اندازه قطر این سوراخ‌ها بر آهنگ جذب آب یا خشک شدن الکتروولیت اثر می‌گذارد. به عنوان یک قاعده ساده: حسگرهای با حساسیت پایینتر و محدوده غلظت بالاتر در رطوبت‌های پایین آهسته‌تر خشک می‌شوند و در رطوبت‌های بالا آهسته‌تر آب جذب می‌کنند [8].

4-4-2-2- فیلتر

برخی از حسگرها به منظور رفع گازهایی که واکنش دیگری در الکتروود شناساگر خواهند داشت فیلترهای داخلی را دارا هستند. ترکیب و اندازه فیلتر بسته به اینکه حسگر محتمل است در معرض کدام گاز قرار بگیرد و کاربرد مورد نظر چیست متغیر است [9].

1 - Permeable Membrane (hydrophobic membrane)

2 - diffusion barrier

3 - low porosity

4 - membrane clad sensor

5 - high porosity

6 - capillary

7 - capillary-type sensor

انواع محدودی از فیلترها وجود دارد که هر کدام درجات متفاوتی از تأثیر را دارند. از مرسوم‌ترین فیلترهای استفاده شده، زغال چوب فعال شده¹ است که بیشتر مواد شیمیایی بجز گازهای مونوکسید کربن و هیدروژن را فیلتر می‌کند. با انتخاب مناسب فیلتر یک حسگر الکتروشیمیایی می‌تواند نسبت به گازهای هدف انتخاب‌گرتر باشد [7].

طراحی حسگرهای شرکت Citicel سری 4 شامل فیلترهای داخلی² شیمیایی اضافه است تا حساسیت متقابل به سایر گازهایی که ممکن است حضور داشته باشند را حذف کند.

از آنجائیکه این فیلترهای داخلی در داخل سلول Citicel، حین مونتاژ ساخته می‌شوند، ابعاد خارجی سلول را تغییر نمی‌دهند.

طول عمر مواد فیلتر محدود است اما ماده فیلتر کافی تا آخر عمر حسگر در عملکرد معمولی آن، استفاده می‌شود [9].

باید توجه داشت علی‌رغم الکترولیت‌ها و الکترودهای دقیقاً مهندسی شده، تغییر پتانسیل کارکرد الکتروود شناساگر و استفاده از فیلترهای شیمیایی، مشکل است که کاتالیستی داشته باشیم که نسبت به گاز فعالتری از گاز هدف واکنش نشان ندهد. به علاوه استفاده از فیلتر ممکن است پاسخ‌دهی سلول را کند نماید [12].

Archive of SID

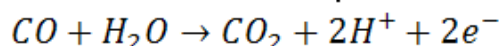
¹ - activated charcoal

² - In-Board

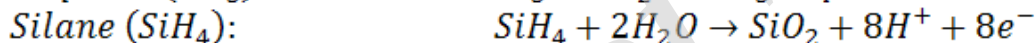
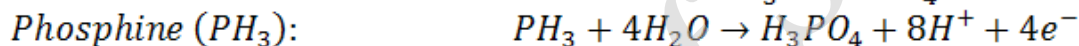
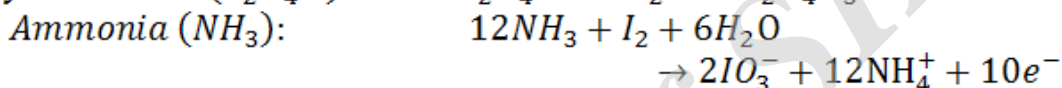
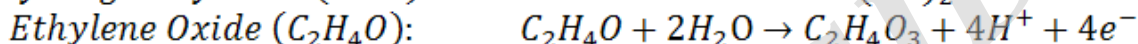
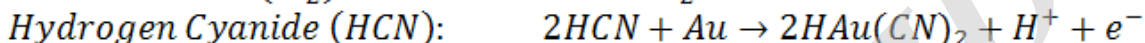
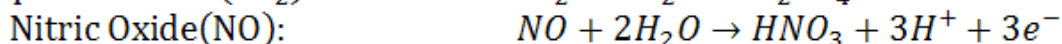
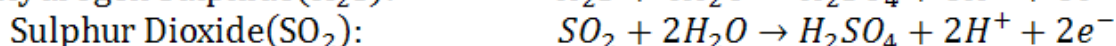
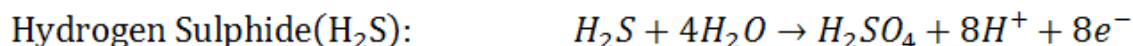
5-2-2-2- مکانیزم واکنش در قبال گازها در حسگرهای الکتروشیمیایی

گاز نفوذ کرده به داخل سلول با الکتروود شناساگر به وسیله اکسیداسیون (بیشتر گازها) یا احیا (مثلاً دی‌اکسید نیتروژن و کلرین) واکنش می‌دهد.

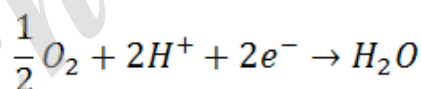
برای مثال اکسیداسیون مونوکسید کربن در الکتروود شناساگر به صورت ذیل است:



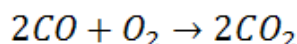
واکنش برخی از دیگر گازها در الکتروود شناساگر نیز به شرح ذیل می‌باشد.



الکتروود کمکی برای بالانس کردن واکنش در الکتروود شناساگر عمل می‌کند. اگر اکسیداسیون در الکتروود شناساگر روی دهد، اکسیژن کاهش می‌یابد تا آب در الکتروود کمکی ایجاد شود. اگر واکنش الکتروود شناساگر احیا باشد، واکنش الکتروود کمکی معکوس می‌شود (یعنی آب اکسید می‌شود). معادله استاندارد برای الکتروود کمکی چنین است.



می‌توان معادلات دو الکتروود را ترکیب و ساده کرد تا واکنش جامع سلول را نتیجه دهد. به طور مثال در حالت مونوکسید کربن می‌توانیم بدست آوریم:



این معادله جامع نشان می‌دهد که سوخت واکنش‌ها در این حالت، گازهای ذخیره شده در حسگر هستند و محصول، گاز منتشر شده است. به عبارت دیگر حسگر فقط یک کاتالیست برای واکنش است و هیچ بخش آن مستقیماً مصرف نمی‌شود. (سلول سیانید هیدروژن و آمونیاک اینچنین نیستند).

حسگرهای سیانید هیدروژن و آمونیاک الکتروولیت جدیدی را استفاده می‌کنند و در آن مکانیزم واکنش آنگونه که در سایر حسگرها استفاده می‌شود مستقیماً اکسیداسیون و احیا نیست. این موضوع نتایج مهمی در عملکرد آنها علی‌الخصوص در drift خروجی و عمر عملکرد دارد. بنابراین، این حسگرها برای آشکارسازی نشی مناسب هستند اما برای کاربردهایی که در آنها غلظت‌های بالا یا در معرض قرار گرفتن مداوم محتمل است قابل به کارگیری نیستند [9].

همانگونه که گفته شد برخی از گازها مانند آمونیاک و سیانید هیدروژن با واکنش‌هایی که خیلی مستقیم نیستند و بخشی از حسگر را مصرف می‌کنند قابل آشکارسازی می‌باشند. در حالت حسگر سیانید هیدروژن، حسگر شامل الکتروود شناساگر طلا است. طلای الکتروود در خلال واکنش آشکارسازی مصرف می‌شود. هنگامیکه همه طلای در دسترس مصرف شود حسگر باید جایگزین گردد. در حسگر آمونیاک الکتروولیت مصرف می‌شود و طول عمر حسگر آمونیاک مستقیماً مربوط به تماس با آمونیاک است. حسگر آمونیاکی که وقتی به طور پیوسته در معرض 2 ppm آمونیاک قرار گیرد طول عمر یک سال دارد وقتی در معرض 4 ppm قرار گیرد صرفاً 6 ماه دوام دارد. و یا وقتی در معرض 8 ppm قرار گیرد سه ماه دوام دارد. این نوع از حسگر فقط وقتی باید استفاده شود که غلظت عادی آمونیاک زمینه محیطی به قدر کافی کم باشد تا عمر کار معقولی را اجازه دهد. برای مثال این نوع از حسگر در مرغداری یا کارخانه کود نترات که غلظت محیطی آمونیاک ممکن از 20 ppm تا 30 ppm بیشتر باشد نباید استفاده شود. در چنین محیطی طول عمر حسگر می‌تواند حدود چند هفته باشد [13].

Archive of SID

6-2-2- اهمیت اکسیژن

به طور همزمان با انجام واکنش اکسیداسیون در الکتروود شناساگر، معمولاً الکتروود کمکی (کاتد) نیازمند مولکول‌های اکسیژن است تا فرآیند تکمیل شود.

ذخیره ناکافی اکسیژن برای تکمیل واکنش، عمر حسگر را کوتاه می‌کند.

حسگرهایی که شامل واکنش احیای گاز هدف مانند احیای دی اکسید نیتروژن، کلرین و ازن هستند در کاتد به عنوان فرآورده جانبی، آب ایجاد می‌شود و آب به طور همزمان در آند اکسید می‌شود. چنین حسگرهایی برای کارکرد مناسب به حضور اکسیژن نیاز ندارند [7].

برای عملکرد صحیح سلول‌ها، ذخیره اندکی از اکسیژن در الکتروود کمکی لازم است. این مسأله معمولاً در جریان نمونه به وسیله هوایی که در جلو حسگر نفوذ می‌کند یا با نفوذی که از کناره‌های حسگر صورت می‌گیرد تأمین می‌شود (چند هزار ppm معمولاً کافی است). تماس پیوسته با نمونه گاز بدون هوا و اکسیژن علی‌رغم وجود راه‌های اکسیژن ممکن است موجب بد عمل کردن حسگر گردد. بنابراین حسگر نباید کاملاً در محفظه با رزین محصور شود یا کاملاً در یک مخلوط گازی بدون هوا و اکسیژن غوطه‌ور شود [9].

در غلظت‌های پایین، الکتروود شناساگر جریان کوچکی ایجاد کرده و از این رو الکتروود کمکی به سادگی مقادیر کم اکسیژن را احیا می‌کند تا تعادل الکتروشیمیایی حفظ شود. اما اگر حسگر نسبت به اکسیژن کمبود داشته باشد (مثلاً برای اندازه‌گیری H₂S در بیوگاز که غلظت اکسیژن چند صد ppm است) الکتروود کمکی شروع به کاهش پروتون‌ها می‌کند و هنگام اتمام اکسیژن گاز هیدروژن تولید می‌کند [8].

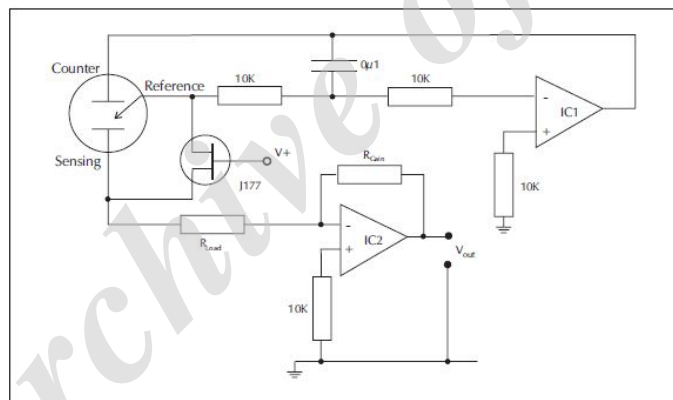
7-2-2- اجزاء مدار سلولهای سه الکترودی

قابل ذکر است که در این طرح صرفاً سلول الکتروشیمیایی ساخته می‌شود و اجزاء الکترونیکی حسگر مورد توجه نیست و یک سیستم گالوانواستات-پتانسیواستات قسمت الکترونیکی را پوشش می‌دهد. در عین حال به منظور آشنایی، یک معرفی اجمالی در خصوص بخش الکترونیک مطابق حسگرهای گاز شرکت Citicel به شرح ذیل ارائه می‌گردد.

1-7-2-2- عملکرد استاندارد (بایاس نشده)

شکل 2-4 مدار پیشنهادی برای استفاده با هر سلول Citicel سه الکترودی را نشان می‌دهد که برای اندازه‌گیری گازهای زیر طراحی شده است:

- مونوکسید کربن (CO)
- سولفید هیدروژن (H₂S)
- دی اکسید سولفور (SO₂)
- دی اکسید نیتروژن (NO₂)
- کلرین (Cl₂)
- هیدروژن (H₂)
- سیانید هیدروژن (HCN)



شکل 2-4- مدار پیشنهادی برای استفاده با هر سل Citicel سه الکترودی در عملکرد استاندارد (بایاس نشده)

خروجی مدار نسبت به زمین برای گازهایی که در الکتروود شناساگر اکسید می‌شوند (H₂, SO₂, H₂S, CO, H₂N, PH₃, SiH₄) مثبت است و برای گازهایی که در الکتروود شناساگر احیا می‌شوند (Cl₂, NO₂) نسبت به زمین منفی است.

سایر سلولها عملکرد بایاس شده دارند که باید مدار استاندارد در آنها تغییراتی پیدا کند. عملکرد الکتروود کمکی آن است که مدار الکتروشیمیایی را کامل کرده و پتانسیل آن نسبت به الکترودهای مرجع و شناساگر، توسط مدار ثابت نیست. در شرایط خاموش، سلول جریان بسیار کوچکی کشیده و الکتروود کمکی نزدیک پتانسیل حالت غیرفعال خود می‌باشد. هنگامیکه گاز آشکارسازی می‌شود جریان سلول افزایش می‌یابد و الکتروود کمکی نسبت به الکتروود مرجع قطبیده می‌شود.

(برای Cl₂ و NO₂ مثبت) و (برای SiH₄, PH₃, HCN, H₂, SO₂, H₂S, CO منفی)

در عمل قطبش، بیشینه اختلاف پتانسیل الکتروود کمکی نسبت به الکتروود مرجع محتمل است 300-400 mV باشد.

برای نگهداری یک سلول در حالت آماده به کار هنگامی که دستگاه در حالت خاموش است، الکتروودهای شناساگر مرجع باید با یکدیگر اتصال کوتاه شوند.

این کار با اتصال کوتاه مرجع به زمین مدار با یک FET یا یک سوئیچ ganged on/off انجام می‌گیرد.

در هنگام اتصال کوتاه مهم است که سلول از اینکه در معرض گازهای فعال یا بخارات محلول قرار گیرد جلوگیری شود. بنابراین برای نگهداری حسگر در شرایط "آماده به کار" بیشتر سل‌ها (به غیر از حسگرهای دو الکتروودی) به وسیله یک اتصال بین پایانه‌های مرجع و شناساگر اتصال کوتاه می‌شوند و در این شرایط ذخیره می‌گردند. این اتصال باید در طی ذخیره‌سازی در جای خود باقی بماند و فقط وقتی برداشته شود که حسگر آماده استفاده است.

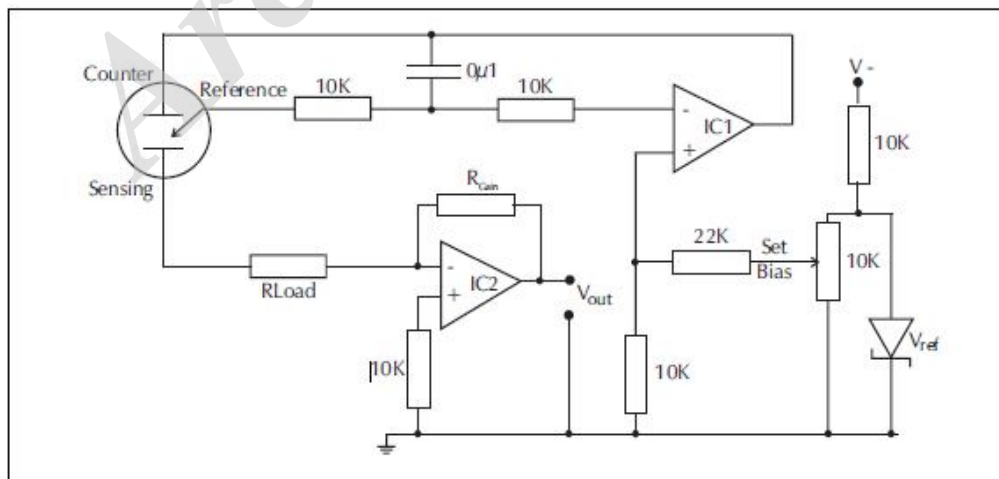
در هنگام استفاده، اگر الکتروودها هنگامی که دستگاه خاموش است دوباره اتصال کوتاه نشده باشند، حسگر یک بار زمان شروع طولانی لازم خواهد داشت. در Citicel مدار پیشنهادی شکل 2-4 این موضوع به وسیله J-FET اتصال کوتاه حاصل می‌شود که الکتروودها را وقتی مدار خاموش است در حالت اتصال کوتاه نگه می‌دارد.

با توجه به آنچه گفته شد دو نوع اتصال کوتاه خواهیم داشت:

- 1- هنگام ذخیره سلول
- 2- هنگام خاموش بودن دستگاه

2-2-7-2- عملکرد بایاس شده

سلول‌هایی که برای اندازه‌گیری اکسید نیتریک (NO)، اکسید اتیلن (C₂H₄O) و آمونیاک (NH₃) مورد استفاده هستند به گونه‌ای طراحی می‌شوند که الکتروود شناساگر در پتانسیل بالاتری از الکتروود مرجع کار کند. این را عملکرد بایاس شده می‌نامند که در شکل 2-5 ارائه شده است.



شکل 2-5- مدار پیشنهادی برای استفاده با هر سل Citicel سه الکتروودی در عملکرد بایاس شده

حسگرهای اکسید نیتریک، آمونیاک و اکسید اتیلن بدون ارتباط اتصال کوتاه ذخیره می‌شوند. عملکرد مد بایاس شده برای این حسگرها، الکترودها را در پتانسیل‌های مختلف نگه می‌دارد از آنجایی که اتصال کوتاه نمودن می‌تواند موجب آسیب دائمی شود این Citicel‌ها باید با الکترودهای اتصال کوتاه نشده ذخیره شوند.

اعمال پتانسیل بایاس به یک Citicel جدید یک کاهش سریع و بزرگ خط مبنا را موجب می‌شود که برای انجام شدن اندازه‌گیری‌ها پس از چندین ساعت، به قدر کافی پایدار میشود. (2 تا 3 ساعت برای حسگرهای آمونیاک، اکسید اتیلن یا اکسید نیتریک، 24 ساعت یا بیشتر برای کلرید هیدروژن). خط مبنا به آرامی در طی سه هفته، پایدار شدن را ادامه می‌دهد و بعد از این زمان باید کاملاً در مقدار نهایی مستقر شود.

قویاً پیشنهاد می‌شود که ولتاژهای بایاس در همه زمان‌ها باقی باشد حتی وقتی که دستگاه خاموش است. اگر پتانسیل بایاس باقی نماند، هنگامی که دستگاه روشن می‌شود زمان شروع طولانی ایجاد می‌گردد [9].

Archive of SID

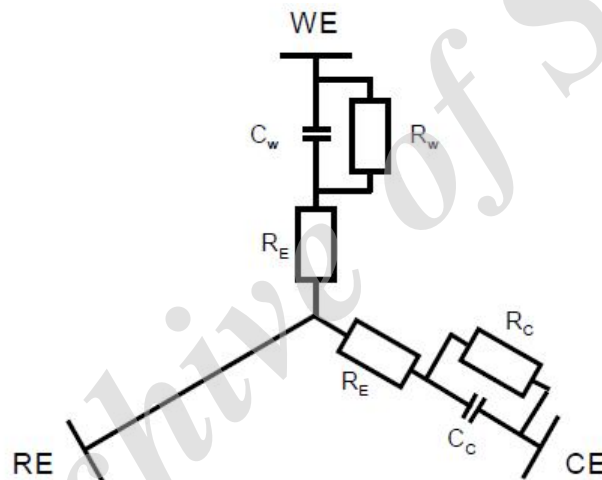
8-2-2- مدار معادل حسگر الکتروشیمیایی

در موقع طراحی مدارها، مهندسان الکترونیک غالباً از مدل معادل یک حسگر سؤال می‌نمایند. این مدل معادل، شبیه‌سازی مدار پتانسیواستاتیک را که برای اندازه‌گیری و کنترل یک حسگر گازی الکتروشیمیایی آمپریومتریک لازم است، مقدور می‌سازد. در اینجا چگونگی مدل‌شدن یک حسگر گازی با یک مدار معادل نشان داده می‌شود.

حسگرهای مورد نظر دارای سه الکتروود شناساگر، کمکی و مرجع هستند. هر سه الکتروود از طریق الکتروولیت به طور داخلی متصل می‌شوند بنابراین یک گره مرکزی مشترک یک بخش اساسی مدل است. الکتروولیت به سادگی به وسیله یک مقاومت مدل می‌شود (R_E).

الکتروود مرجع مدار معادلی ندارد چرا که مدار پتانسیواستاتیک با یک امپدانس ورودی بالا به این الکتروود طراحی شده است و بنابراین در حالت ایده آل جریانی را حمل نمی‌کند.

الکتروودهای کار و کمکی به سادگی به صورت ترکیبی از مقاومت‌ها و خازن‌ها به صورت شکل زیر مدل می‌شوند. R_w و R_C مقاومت‌های انتقال بار این دو الکتروود و C_w و C_C ظرفیت‌های آنها هستند.

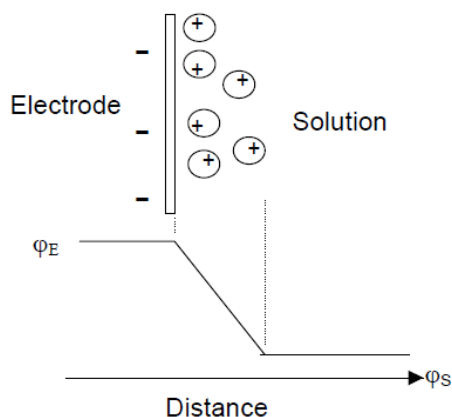


شکل 2-6- مدار معادل حسگر گاز سه الکتروودی

R : المانهای مقاومتی مقاومت اهمی را بیان می‌کند. برای بهترین عملکرد حسگر این مقادیر کمینه می‌شوند. این موضوع با استفاده از الکتروولیت با قدرت یونی بالا و بهینه‌سازی هندسه الکتروودها حاصل می‌شود.

C : الکتروودی را در نظر بگیرید که در الکتروولیتی غوطه‌ور شده است که در آن الکتروود به پتانسیل بار صفر¹ (PZC)، منفی بایاس می‌شود. چنین الکتروودی الکترون‌های اضافه در سطح دارد. یون‌های باردار مثبت اضافه در محلول کنار سطح مشترک به منظور خنثی ماندن از نظر الکترون وجود خواهد داشت. این موضوع به شکل شماتیک در 2-7 نشان داده شده است.

¹ -potential of zero charge (pzc)



شکل 7-2 - نمایش شماتیک قرارگیری الکتروود در مجاورت الکتروولیت و پتانسیل محلول و الکتروود

در شکل فوق ϕ_E و ϕ_S به ترتیب پتانسیل‌های الکتروود و محلول هستند. بیشتر افت پتانسیل در ناحیه نزدیک الکتروود جایی که یک تجمع خالص انواع بارهای مثبت اتفاق افتاده است روی می‌دهد. این وضعیت به شکل الکتریکی می‌تواند به صورت یک خازن نشان داده شود.

مدل ارائه شده در اینجا، نسخه ساده شده‌ای از مدار معادل المان‌های پیچیده‌تر است. این موضوع و رای هدف این نوشته است که همه جزئیات سیستم را همانند المان فاز ثابت شامل شود تا رفتار ظرفیتی غیرایده‌آل الکتروودهای واقعی را ارائه دهد. بنابراین برای شبیه‌سازی حسگرهای سمی، نکات مهمی باید مورد توجه قرار گیرد [14].

Archive of SID

9-2-2- ویژگی‌های حسگرهای الکتروشیمیایی

یکی از محدودیت‌های مهم حسگرهای الکتروشیمیایی اثر گازهای تداخل‌کننده روی قرائت حسگر است. اختصاصی‌تر بودن حسگر یا انتخابگرتر بودن حسگر به آن معنی است که حسگر کمتر توسط سایر گازها تأثیر پذیرد. ترکیب الکترودها و نوع الکترولیت همانند استفاده از فیلترهای انتخابگر برای حذف گازهای تداخل‌کننده و همچنین کنترل پتانسیل کار الکتروود شناساگر همه راه‌هایی برای افزایش اختصاصی بودن حسگر هستند. حتی اگر برای کاهش حساسیت متقابل¹ در طراحی، مراقبت ویژه صورت گیرد تداخل‌ها هنوز وجود دارند. برخی مواقع اثر تداخلی تقویت‌کننده است و نتیجه قرائت بالاتر از واقعیت است و در حالات دیگر تداخل تضعیف‌کننده است و نتیجه قرائت پایین‌تر از واقعیت است. مهم است که به طور شفاف اثر تداخل گازها روی خروجی حسگر نصب شده دانسته شود. و نهایتاً با استفاده از دفترچه راهنما یا تماس با سازنده در خصوص تداخل آلاینده‌ها تصمیمات لازم گرفته شود [13]. معمولاً حسگرهای الکتروشیمیایی نسبت به گاز هدف به خوبی انتخابگر هستند. درجه انتخابگری به نوع حسگر، نوع گاز هدف و غلظتی از گاز که حسگر برای آن طراحی شده بستگی دارد [7].

- حسگرهای الکتروشیمیایی خیلی کم از تغییرات فشار متأثر می‌شوند. به هر حال مهم است که کل حسگر در یک فشار قرار گیرد چراکه فشار متغیر داخل حسگر می‌تواند موجب آسیب گردد. سل‌ها هنگامی که در معرض تغییر ناگهانی فشار در حضور گاز اندازه‌گیری شده قرار می‌گیرند، یک پاسخ گذرا نشان می‌دهند. سیگنال قله فقط در چند ثانیه تنزل می‌کند. این موضوع وقتی می‌تواند مسأله‌ساز شود که نمونه مورد استفاده پمپ شود به گونه‌ای که افت و خیزهای فشار در جریان گاز به وجود آید [7].

- حسگرهای الکتروشیمیایی کاملاً به حرارت حساس هستند و حسگرها نوعاً به طور داخلی دما را تنظیم می‌کنند. به هر حال بهتر است که دمای نمونه تا حد ممکن پایدار شود. در حالت کلی وقتی که دما بالای 25 درجه سانتیگراد است حسگر عدد بالاتری را نشان می‌دهد و وقتی زیر 25 درجه سانتیگراد است عدد پایین‌تری را نشان می‌دهد. بسته به سازنده و نوع حسگر اثر دما نوعاً به میزان 0/5 تا 1/0 درصد به ازای هر درجه سانتیگراد است [7].

- در خصوص اثر رطوبت باید گفت حسگرهای گاز سمی بر مبنای استفاده از الکترولیت‌های آبدار که در تماس با سدهای نفوذ متخلخل هستند به گونه‌ای می‌باشند که بخار آب تحت شرایطی که فشار بخار آب بالا است به داخل الکترولیت جذب شده و الکترولیت در فشار بخار آب محیطی خیلی پایین، خشک می‌شود [9]. از دست دادن یا به دست آوردن آب برگشت‌پذیر است. اگر اجازه دهید که یک حسگر در هوای خیلی خشک مدت قابل توجهی قرار گیرد هنگامیکه آنرا در هوای مرطوب قرار می‌دهید دوباره وزن خود را باز می‌یابد. عملکرد حسگر هنگامیکه حسگر آب جذب می‌کند تغییر نمی‌کند. اما اگر حسگر جذب آب را بالای 90rh % ادامه دهد حسگر نشت خواهد کرد که به کاهش زیاد در حساسیت یا جریان صفر خیلی بالا منجر می‌شود. دی‌هیدراتاسیون بیشتر مبتلا به است. اگر حسگری برای مدت زمان طولانی در معرض رطوبت محیطی به طرز معنی‌داری متفاوت از 60 erh % قرار گیرد ممکن است خواص آن تغییر نماید. به هر حال این حالت برگشت‌پذیر است و اگر حسگر پس از دی‌هیدراتاسیون در معرض رطوبت بالا قرار گیرد یا اینکه پس از جذب آب در معرض رطوبت پایین قرار گیرد، به حالت اولیه خود باز خواهد گشت. عملکرد برای دوره طولانی خارج از محدوده 90rh - 15 % گواهی حسگر را بی‌اعتبار می‌سازد.

¹ - cross-sensitivity

- الکتروود شناساگر چون در معرض هوای محیط است در معرض همه گازهای داخل هوا شامل گاز مورد نظر اندازه‌گیری قرار می‌گیرد و ممکن است اگر در معرض گازهای معینی قرار گیرد مسموم شود چراکه آنها یا جذب سطحی کاتالیست می‌شوند (مثلاً استیلن در حسگرهای CO)، یا واکنش داده، محصولات جدیدی تولید می‌کنند که مانع از عملکرد کاتالیست می‌شود (مثلاً NO₂ یا آروماتیک‌ها روی حسگر H₂S). این همان مسأله‌ای است که به عنوان مسمومیت در پیل‌های سوختی و مبدل کاتالیستی خودروها روی می‌دهد [8]. به هر حال این موضوع مهم است که از قرار گرفتن در معرض غلظت‌های بالای بخارات حلال چه در ضمن ذخیره‌سازی و چه در هنگام جاسازی در دستگاه‌ها و همچنین کار اجتناب شود. هنگامی که از حسگرهای با بردهای مدار چاپی (PCBs) استفاده می‌شود، باید قبل از اینکه حسگر جاسازی شود عوامل گریس‌زدایی استفاده شوند [9].

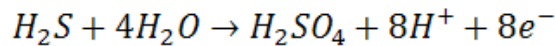
- معمولاً اکسیژن یکی از اجزای اصلی واکنش با گاز است. در شرایطی که اکسیژن برای واکنش‌های سل ضروری است اگر اکسیژن ذخیره شده در الکتروود کمی قطع شود جریان نمی‌تواند ادامه یابد. در شرایط عادی وقتی غلظت‌های کم گاز در هوای محیط آشکارسازی می‌شود ذخیره کافی اکسیژن به راحتی قابل دستیابی است. نابودی اکسیژن با چند مکانیزم رخ می‌دهد: هنگامی که سلول در معرض غلظت‌های زیاد گاز واکنشگر در یک دوره پایدار قرار گیرد یا اگر سلول در معرض بیش از یک گاز واکنشگر قرار گیرد اکسیژن در دسترس واکنش به سادگی ممکن است تمام شود. بنابراین وقتی که لازم است تا اندازه‌گیری‌ها در محیط با اکسیژن کم صورت گیرد باید از دسترسی جداگانه الکتروود کمی به هوا اطمینان حاصل شود.

- حسگرهایی که برای کاربردهای ایمنی استفاده می‌شوند باید کاملاً حداقل هر شش ماه یکبار کالیبره شوند. از آنجائیکه ایمنی موضوع بسیار با اهمیتی است چک کردن حسگرها باید بر پایه قاعده‌مندتری مثلاً هر دو هفته یکبار صورت گیرد.

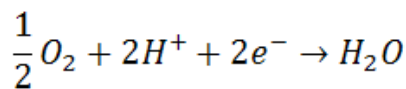
3-2- حسگرهای الکتروشیمیایی گاز H₂S

حسگرهای الکتروشیمیایی کوچک، پایدار و با تفکیک پذیری¹ پایین، دارای مصرف انرژی بسیار اندک، دارای رفتار خطی مناسب، دارای تکرارپذیری، قابل کاربرد در محدوده دمایی گسترده (40- تا 50- درجه سانتیگراد) و با عمر نسبتاً طولانی هستند.

حسگرهای H₂S حتی اگر در معرض غلظت‌های بالای گاز قرار گیرند فرسوده نمی‌شوند. اکسیداسیون H₂S در یک حسگر الکتروشیمیایی، مثال مناسبی از مکانیزم آشکارسازی در طراحی یک حسگر الکتروشیمیایی غیرمصرف کننده² می‌باشد. H₂S مطابق واکنش زیر در الکتروکود شناساگر اکسید می‌شود.



الکتروکود کمی واکنش الکتروکود شناساگر را با احیای اکسیژن هوا به آب، متعادل می‌سازد.



هر مولکول H₂S که در الکتروکود شناساگر اکسید می‌شود جریانی از 8 الکترون ایجاد می‌کند. مقدار جریان تابعی از تعداد مولکولهای H₂S است که در الکتروکود کار یا شناساگر اکسید می‌شود. حسگر قادر است که H₂S ورودی را با همان سرعتی که به الکتروکود شناساگر می‌رسد اکسید کند. اگر غلظت گاز ورودی از توانایی الکتروکود شناساگر در اکسیداسیون گاز تجاوز کند حسگر اشباع می‌شود که در این حالت خروجی به یک مقدار ماکزیمم رسیده که از آن نمی‌تواند بالاتر رود. به محض اینکه غلظت گاز در اتمسفر به زیر غلظت بحرانی افت کند بدون هیچ آسیبی حسگر بازیابی می‌شود. اسید سولفوریکی که در واکنش ایجاد می‌شود به سادگی در الکتروکود جمع می‌شود. آب الکتروکود مصرف می‌شود ولی در طی واکنش دوباره تولید می‌گردد. تنها چیزهایی که در طی واکنش آشکارسازی مصرف می‌شود مولکولهای H₂S، توان باتری دستگاه و اکسیژن است.

تا زمانی که حسگر در اتمسفری قرار گرفته که حتی شامل مقادیر کمی اکسیژن است حسگر قادر خواهد بود نیاز خود را به طور مستقیم از اتمسفر تأمین کند. به دلیل آنکه الکتروکود شامل مقدار معینی از اکسیژن حل شده است حسگرهای غیرمصرف کننده می‌توانند آلاینده‌هایی را که حسگرها برای اندازه‌گیری آنها طراحی شده‌اند برای دوره کوتاهی در غیاب اکسیژن اندازه‌گیری کنند. یک حسگر الکتروشیمیایی غیرمصرف کننده برای پایش طولانی مدت H₂S در محیطی که درصد اکسیژن صفر است قابل استفاده نیست. هنگامیکه همه اکسیژن موجود در الکتروکود مصرف شود حسگر توانایی پاسخ به H₂S را از دست خواهد داد. هنگامیکه حسگر دوباره در معرض اتمسفر شامل اکسیژن قرار گیرد توانایی خود را برای آشکارسازی H₂S به دست خواهد آورد.

طول عمر حسگر از آلاینده‌هایی که اندازه می‌گیرد تأثیر نمی‌پذیرد. هیچ قسمت از حسگر در طی واکنش آشکارسازی مصرف نمی‌شود. شما می‌توانید هر روز حسگر را در معرض گاز کالیبراسیون H₂S قرار دهید بدون آنکه بر طول عمر حسگر اثر گذارد. واکنش‌های غیرمصرف کننده مشابه برای آشکارسازی مجموعه‌ای از سایر گازهای سمی شامل مونوکسید کربن، دی‌اکسید گوگرد، کلرین، دی‌اکسید کلرین، دی‌اکسید نیتروژن، ازن، فسفین و مورد استفاده قرار می‌گیرد [13].

¹ - Resolution

² - non-consuming

پژوهش‌های متعددی در خصوص حسگرهای الکتروشیمیایی گاز H_2S صورت گرفته است. البته گزارش‌های زیادی در خصوص اندازه‌گیری سولفید هیدروژن در فاز گازی وجود دارد و گزارش‌های بسیار کمتری در خصوص اندازه‌گیری سولفید هیدروژن حل شده در محیط‌های آبی و زیستی به چشم می‌خورد که به چند نمونه از آنها اشاره می‌شود:

یک حسگر الکتروشیمیایی H_2S به منظور اندازه‌گیری سولفید هیدروژن در محلول‌های آبی و خصوصاً در محیط‌های زیستی با غلظت‌های پایین نانومولار توسط Xueji Zhang و David Kraus در اختراع PCT/US2005/036526 ارائه گردیده است. این حسگر شامل یک مخزن الکترولیت دارای یک غشای تراوای سولفید هیدروژن است. همچنین یک الکتروود شناساگر و یک الکتروود مرجع هر دو (حداقل بخشی از آنها) در الکترولیت قرار گرفته‌اند. دستگاهی نیز به منظور برقراری یک پتانسیل ثابت DC در محدوده 0 mV تا 1000mV بین الکتروود شناساگر و مرجع وجود دارد. البته این پتانسیل به طور مشخص تر بین 100 Mv تا 500mV و به طور دقیق در حد 160 mV نگهداری می‌شود.

در این حسگر، الکتروود شناساگر شامل یک فلز نجیب (منتخب از پلاتین، پالادیوم، ایریدیوم، رودیوم، روتنیوم و اسمیوم) و الکتروود مرجع شامل یک فلز نجیب (منتخب از پلاتین، پالادیوم، ایریدیوم، رودیوم، روتنیوم و اسمیوم) و یک اکسید فلز نجیب منتخب است. به عبارت دیگر الکتروود شناساگر شامل پلاتین و الکتروود مرجع شامل پلاتین و اکسید پلاتین است.

در این حسگر غشای تراوای سولفید هیدروژن شامل ماده پلی کربنات سیلیکون است. در این حسگر الکترولیت شامل فری سیانید پتاسیم، محلول بافر کربنات سدیم دارای pH حدود 9 تا 13، کربنات پروپیلن و فروسیانید پتاسیم است. به طور خاص الکترولیت شامل محلول بافر کربنات سدیم 0/1M دارای pH حدود 10، کربنات پروپیلن 1%، فروسیانید پتاسیم 0/05M است [18].

همچنین حسگر الکتروشیمیایی گاز H_2S به منظور اندازه‌گیری سولفید هیدروژن در فاز گازی توسط Harshad Tataria و Alan A. Schneider در اختراع US4169779 A ارائه گردیده است. این حسگر شامل یک الکتروود شناساگر طلا و یک الکتروود کمکی حاوی طلا یا پلاتینیوم سیاه است غشاهای عبور دهنده گاز نیز وجود دارند که از فلئوروکربن متخلخل تشکیل شده‌اند. این الکتروودها اساساً در الکترولیت غیرآبی و ترجیحاً لیتیوم پرکلرات حل شده در یک حلال آلی منتخب از گروه شامل γ butyrolactone و propylene carbonate و از 10^{-5} مولار تا اشباع یک نمک غیرآلی عملکرد دارند. الکترولیت در تماس با بخش کاتالیستی الکتروودها و غشاء است. یک پتانسیل ثابت بین الکتروود شناساگر و الکتروود مرجع هوا بین 300-1100 mv و ترجیحاً بین 500-1000 mv برقرار می‌شود.

محفظه ترجیحاً از پلی اتیلن یا سایر مواد پلاستیکی ساخته می‌شود که نسبت به الکترولیت مقاوم، غیرجاذب و نسبت به گاز H_2S خنثی باشد.

مرسومترین الکترولیت‌های آبی ترکیباتی از اسید سولفوریک است چرا که این ترکیبات نسبت به CO_2 که غالباً در مخلوط‌های گازی وجود دارد حساس نمی‌باشد. اما الکترولیت‌های آبی با محدوده پتانسیل الکتریکی که در آن آب تجزیه می‌شود به وسیله فشار بخار بالای آب محدود می‌گردند. از طرفی الکترولیت‌های آبی ثابت دی‌الکتریک بالایی داشته و بنابر این گازهای بیشتری را معمولاً حل می‌کنند. و این موضوع می‌تواند موجب اختلال در اندازه‌گیری گازها گردد [17].

در اختراع شماره PCT/US2003/024546 به یک حسگر الکتروشیمیایی H₂S در فاز گازی اشاره شده که هر سه الکتروود شناساگر، کمکی و مرجع از نقره ساخته شده است. همچنین الکتروولیت یک مایع یونی برای مثال اتیل - متیل - ایمیدازولیم - تریفلوئورومتان - سولفونات¹ می باشد. این حسگر به غلظت 20 ppm جریان 0/01 mA بروز می دهد.

یک حسگر الکتروشیمیایی نسبت به دو گاز سولفید هیدروژن و مونوکسید کربن توسط Richard Smith , John R. Saffell و Darry H. Dawson در اختراع US7651597 B2 ارائه گردیده است.

این حسگر الکتروشیمیایی از دو الکتروود شناساگر اول و دوم تشکیل شده است، الکتروودها در یک حفاظ نفوذپذیر² گازی قرار دارند، همچنین حسگر یک قسمت نفوذناپذیر گازی جداکننده دو الکتروود شناساگر اول و دوم دارد. این آرایش امکان می دهد که الکتروودهای کار اول و دوم برای آشکارسازی گازهای مختلف پیکربندی شوند.

حفاظ نفوذپذیر، اجازه نفوذ گاز را می دهد تا آشکارسازی شود. "قسمت نفوذناپذیر" بدان منظور است که از نفوذ گاز بین الکتروودها آشکارسازی شده ممانعت یا جلوگیری شود. قسمت نفوذناپذیر در مقایسه با حفاظ نفوذپذیر لازم نیست که ممانعت کامل انجام دهد بلکه کافی است که تنها نفوذپذیری کاهش یافته داشته باشد به طوری که نفوذ گاز بین الکتروودها به میزان کافی کم شود تا امکان دهد الکتروودهای اول و دوم برای آشکارسازی گازهای مختلف به کار روند.

حفاظ می تواند از یک پلیمر متخلخل همانند فلئوئوروپلیمر و ترجیحاً PTFE تشکیل شده باشد همچنین می تواند پلیمر گسترده مثل ePTFE³ باشد.⁴ پلیمر می تواند به گونه های دیگر نیز سینتر شده باشد تا یک ساختار نفوذپذیر را فراهم کند.

بخش نفوذناپذیر معمولاً از همان مواد حفاظ نفوذپذیر تشکیل شده است. معمولاً به منظور نفوذناپذیری از اعمال فشار استفاده می شود. چنین فرآیندی معمولاً حفره ها و سوراخ های یک پلیمر متخلخل را نزدیک می کند یا کاهش می دهد تا شاید آن را نفوذناپذیر کند. این فشرده سازی در حین ساخت اعمال می شود و/ یا در حین استفاده از حسگر حفظ می شود.

ترجیحاً حداقل یکی از الکتروودها از پلاتین است. پلاتین معمولاً با یک چسب مثلاً میکرو ذرات PTFE مخلوط شده است. به شکل دیگر یا به علاوه، آلیاژ پلاتین مثلاً آلیاژ پلاتین / روتنیوم⁵ می تواند استفاده شود.

حسگر می تواند دارای یک یا چند فیلتر نزدیک به الکتروود شناساگر اول و دوم باشد. فیلترها به طور ترجیحی انتخاب می شوند تا گازهای تداخل کننده را از گاز مورد نظر فیلتر کنند. مثلاً کربن فعال می تواند برای فیلتر کردن سولفید هیدروژن به کار رود در حالت های خاص فیلترهای اول و دوم به طور ترجیحی از مواد مختلف برای فیلتر کردن گازهای مختلف تشکیل شده اند. در حالات معین یکی از فیلترها می تواند غیرفعال باشد یا استفاده نشود؛ مثلاً جایی که حسگر ترکیبی از حسگر مونوکسید کربن / سولفید هیدروژن است، تنها لازم است که سولفید هیدروژن از الکتروود مونوکسید کربن فیلتر شود. بنابراین فیلتر دوم می تواند غیرفعال باشد یا حذف شود، هر چند ترجیح دارد که از فیلتر غیرفعال به جای بدون فیلتر بودن استفاده شود تا یک فشار هم تراز به مجموعه الکتروودها وارد شود.

¹ -ethyl-methyl-imidazolium-trifluoromethane- sulfonate

2 - Permeable

3- ePTFE شکلی از PTFE است که ساختار مشبک دارد.

4- مثلاً می توان از GORE-TEX® استفاده کرد.

5 - Ruthenium

همچنین حسگر دارای یک مخزن الکترولیت است. مخزن ترجیحاً داخل پایه حسگر قرار دارد. پایه پین‌هایی برای اتصال به الکترودهای حسگر دارد تا امکان دهد حسگر به مدار وصل شود. ترجیحاً پایه شامل یک ورودی به داخل دارد که مخزن و الکترولیت داخل آن جا قرار گرفته است. این آرایش امکان می‌دهد حجم مخزن بیشینه باشد، در حالی که در عین حال پیکربندی فشرده نسبی حفظ شود. مخزن می‌تواند به صورت ظرف جدا تهیه شود که به ورودی آماده به پایه سوار شود. پایه حسگر ترجیحاً از چهار پین برای اتصال به الکترودها تشکیل شده است. دو پین به ترتیب برای اتصال به الکترودهای کار اول و دوم و پین‌های سوم و چهارم اتصالات به الکترودهای مرجع و کمکی را فراهم می‌کنند.

این حسگر معمولاً از یک غلاف محافظ استوانه‌ای که از یک ماده پلاستیکی مثل پلی‌کربنات یا پلی‌سولوفن¹ ساخته شده است تشکیل می‌گردد که در آن یک مخزن الکترولیت، مجموعه متراکم الکترودها و یک فتیله² فیبر شیشه‌ای که یک ماده نارسانای آبدوست انتقال دهنده الکترولیت³ است وجود دارد این فتیله که تا درون مخزن برای تماس با الکترولیت موجود در آنجا کشیده شده است عمل رساندن الکترولیت با استفاده از عمل موئینگی⁴ را انجام می‌دهد. همچنین باید برای مخزن یک ورودی به گونه‌ای تعبیه نمود که تزریق الکترولیت در حین فرآیند ساخت را فراهم کند.

الکترودهای کمکی نیز از یک لایه کاتالیستی ماده‌ای نظیر پلاتین سیاه مخلوط با PTFE binder سینتر شده در دمای بالا تشکیل شده است تا یک ماده متخلخل binder / کاتالیست ایجاد کند که به محافظ PTFE متخلخل آب‌گریز⁵ وصل می‌شود.

همچنین تعدادی نوار پلاتین وجود دارند که هر الکترودها را به پین پایانه مربوطه که در کف حسگر قرار گرفته، وصل می‌کند. معمولاً سه تا پین و نوار تهیه می‌شوند.

در بالای حسگر یک فیلتر خاک نصب می‌شود تا از ورود گرد و خاک و اجسام خارجی به حسگر محافظت کند. همچنین تعدادی حفره موئینه در بخش کلاهک و حداقل دو حفره موئینه وجود دارد.

در حسگر موضوع این اختراع، الکترودها شناساگر مربوط به CO نسبت به مونوکسید کربن دارای حساسیت 47/5 nA/ppm و نسبت به گاز سولفید هیدروژن حساسیت 1/2 nA/ppm را داراست همچنین الکترودها شناساگر مربوط به H₂S نسبت به مونوکسید کربن دارای حساسیت 0/4 nA/ppm و نسبت به گاز سولفید هیدروژن حساسیت 121/3 nA/ppm را داراست [10].

¹ - Polysulfone

² - Wick

³ - Hydrophilic

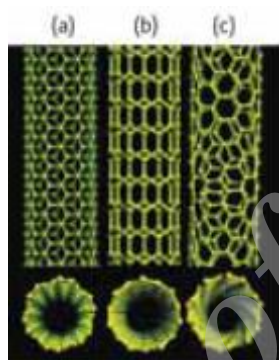
⁴ - Capillary action

2-4- استفاده از نانولوله‌های کربنی در حسگرهای الکتروشیمیایی

2-4-1- نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی به خانواده‌ی فولرن‌ها¹ تعلق دارند و بسته به تعداد صفحات گرافیتی که لوله شده‌اند به دو دسته بزرگ نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره SWCNT² و چنددیواره MWCNT³ تقسیم می‌شوند. یک نانوله تک‌دیواره را می‌توان مثل یک لایه گرافیتی با ضخامت تک اتمی در نظر گرفت که به شکل یک استوانه بدون درز به قطر چند نانومتر و طول 1-100 میکرون، لوله شده باشد. نانولوله‌های کربنی چنددیواره از چندین لایه گرافیتی که به صورت هم محور به شکل لوله شده و تشکیل یک لوله را می‌دهند، درست شده‌اند [18].

شکل‌های 2-8(a)، 2-8(b) و 2-8(c) سه گونه‌ی متفاوت نانولوله‌های تک دیواره دسته صندلی، زیگزاگ، و کایرال را نشان می‌دهند.



شکل 2-8- شرح شماتیکی از نانولوله‌های تک‌دیواره با ساختارهای (a) دسته صندلی (b) زیگزاگ و (c) کایرال.

گزارش ایچیما در سال 1991 مبنی بر کشف نانولوله‌های کربنی توجه بسیاری از دانشمندان را به این ساختارهای جدید جلب کرد. گونه‌های خمیده، شاخه‌دار و فنری ساختارهای نانولوله‌های تک‌دیواره وجود دارند. تمامی این ساختارها، حاصل ایجاد یک نقص در شبکه شش وجهی یکپارچه نانولوله هستند. نانولوله‌های چنددیواره از آرایه‌ای از نانولوله‌های هم‌مرکز تشکیل می‌شوند. روش‌های اصلی تولید نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره شامل تخلیه قوس الکتریکی، تبخیر لیزری و رشد کاتالیستی در فاز گاز به وسیله مونوکسید کربن و نشانیدن بخار شیمیایی (CVD) هیدروکربن‌هاست. روش‌های تخلیه قوس الکتریکی، تبخیر لیزری و روش‌های معینی از CVD منجر به تولید نانولوله‌های غیرهم‌راستا و کلاف‌گونه می‌شود. روش‌های متعددی در تکنیک CVD برای تولید نانولوله‌ها به صورت آرایه‌های هم‌راستا شناخته شده است. در سال 1999 فن و همکارانش با استفاده از زیرلایه‌های سیلیکونی متخلخل و کاتالیست الگوداده شده با استفاده از تبخیر اشعه الکترونی و یک ماسک، نانولوله‌ای که بر زیرلایه عمود بودند را تولید کردند. 5 سال بعد هاتا و همکارانش اولین نانولوله‌ها با طول در حد میلی‌متر را با CVD تقویت‌شده با آب تولید کردند. مؤثرترین روش تولید نانولوله‌های موازی، روش CVD با استفاده از نیروی خارجی است. نیروی خارجی می‌تواند از یک میدان الکتریکی، جریان گاز و برهم‌کنش با پایه ناشی گردد.

1 -Fullerene

2 -single-walled carbon nano tube

3 -multi-walled carbon nano tube

محققان نشان داده‌اند که دسته وسیعی از فلزات شامل (Au, Cu, Cr, Mo, Mn, Pd, Pt, Ni, Co, Fe, Al, Mg) می‌توانند رشد نانولوله‌های تک‌دیواره را کاتالیز کنند.

نانولوله‌ها شکل‌های مختلفی داشته، هر شکل خواص مخصوص و کاربرد به خصوصی دارد. نانولوله‌ها با شکل‌های مختلف، زمانی که در مقیاس بالا با ویژگی‌های کنترل‌شده تولید شوند، اهمیت زیادی خواهند داشت. کنترل دقیق مورفولوژی نانولوله در حین تولید همچنان چالش برانگیز است [19].

با کشف نانولوله‌های کربنی علاقه شدیدی به ساخت حسگرهای برپایه CNT در محققین به وجود آمد زیرا نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد، می‌توانستند نویدبخش حسگرهایی با ابعاد نانومتری برای آشکارسازی مولکول‌های گاز با پاسخ سریع و حساسیت بالا در دمای اتاق باشند.

ساختار نانولوله‌های کربنی موجب می‌شود که خواص الکتریکی، فیزیکی و شیمیایی ذاتی و منحصر به فردی داشته باشند. از نظر مکانیکی، CNTها به دلیل پیوندهای C-C، محکم‌ترین و سفت‌ترین رشته‌هایی هستند که تاکنون شناخته شده‌اند. از لحاظ گرمایی، آنها پایداری حرارتی بسیار زیادی در خلاء و در هوا دارند. از لحاظ شیمیایی بسیار پایدارند. از نقطه نظر الکتریکی CNTها، بسته به کایرالیته¹ (راستایی که در آن صفحه‌ی گرافیتی لوله شده و تیوپ را به وجود آورده است) و قطر لوله، می‌توانند فلز یا نیم‌رسانا باشند. کایرالیته اغلب به وسیله‌ی یک جفت عدد صحیح (n,m) مشخص می‌شود. نانولوله‌ای که در آن رابطه $n-m=3z$ (z یک عدد صحیح غیر صفر است) برقرار باشد، فلز است و در غیر این صورت نیم‌رساناست. خواص دی‌الکتریک نانولوله‌ها به دلیل تقریباً یک‌بعدی بودن به شدت ناهمسانگرد² است. این خاصیت باعث می‌شود که نانولوله‌ها قادر باشند جریان الکتریکی بزرگی را بدون اثرات گرمایی از خود عبور دهند. وجود چنین خواصی همراه با مشخصه یک‌بعدی بودن موجب شده تا نانولوله‌های کربنی کاندیدهای اصلی در آینده برای تولید قطعات میکرو و نانوالکترونیک باشند.

در عین حال کاربردهای گوناگون، خواص گوناگون را نیز می‌طلبد. مثلاً برای کاربردهای بیولوژیک لازم است خاصیت آبگریزی نانولوله‌ها تغییر کرده و آبدوست شوند. یا اینکه چون نانولوله‌ها و خصوصاً دیواره‌هایشان از نظر شیمیایی پایدار و غیرفعالند برای استفاده در حسگری شیمیایی گاز لازم است سطحشان فعال شود. برای برطرف کردن این محدودیت‌ها روش‌های مختلف عامل‌دار کردن³ نانولوله‌های کربنی خالص به کار گرفته شد. ایده عامل‌دار کردن بسیار جذاب است زیرا به این وسیله می‌توان بنا بر نیاز، خواص آنها را تغییر داد و به نتایجی رسید که هرگز با نانولوله‌های کربنی خالص دست‌یافتنی نیستند. فرآیند عامل‌دار کردن عبارتست از افزودن عناصر یا گروه‌های شیمیایی به نانولوله‌های خالص از طریق آلایدن، لایه‌نشانی و یا دستکاری شیمیایی⁴ با کمک مواد شیمیایی (برای مثال اسیدشویی تحت شرایط خاص می‌تواند موجب باز شدن انتهای لوله شده و آن را از نظر شیمیایی فعال تر کند).

خواص نانولوله‌های کربنی و یا ترکیبات آنها در حضور یک گاز مشخص تغییر می‌کنند که این تغییرات را به روش‌های مختلف می‌توان آشکارسازی کرد. بنابر این مطالعه حسگرها برپایه CNT و بررسی جذب و اثرات برخورد گاز با نانولوله، موضوع بسیاری از تحقیقات بوده است. از جمله می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود.

¹ - Chirality

² - Anisotropic

³ - Functionalization

⁴ - Chemical modification

بعد از ساخت و خالص سازی نانولوله ها و پراکنده کردن در حلال های آلی مثل دی - متیل فرمامید¹ (DMF)، اتانول و ...، نانولوله های کربنی به روش های شیمیایی (مثل نشست قطره ای، چاپ صفحه ای و دی الکتروفورز² (DEP) بر روی بستری که قرار است حسگر روی آن ساخته شود، لایه نشانی می شوند. راه دیگر رشد مستقیم نانولوله ها روی پایه ی حسگر است. در این روش معمولاً از تکنیک CVD برای رشد نانولوله ها استفاده می شود. به این ترتیب با کنترل و بهبود پارامترهای ساخت می توان حسگر مناسب تری ساخت. علاوه بر این، برای افزایش حساسیت و انتخابگری از نانولوله های عامل دار شده استفاده می شود. برای مثال نانولوله های عامل دار شده با پلیمر نافیون به طور گزینشی آمونیاک (NH₃) را شناسایی می کنند و عامل دار شدن با نانوذرات فلزات واسطه برای شناسایی گازهایی که خواص دهندگی یا گیرندگی الکترون در آنها ضعیف است (مثل CO و CH₄) مناسبند.

2-4-2- مکانیزم حساسیت نانولوله های کربنی به گازهای گوناگون

مکانیزم شناسایی گاز در حسگرهای شیمیایی به میزان و قدرت جذب مولکول گاز به سطح ماده حسگر بستگی دارد. تاکنون مطالعات بسیاری بر روی جذب مولکول های گازهای مختلف بر سطح نانولوله های کربنی تک دیواره منفرد یا بسته ای از SWCNT³ انجام شده است. اغلب این بررسی ها با استفاده از تئوری تابعی چگالی⁴ (DFT) صورت گرفته است. با استفاده از این محاسبات می توان فاصله ی مولکول جذب شده تا لوله ((d(A°))، انرژی جذب (E_a(meV)) و میزان بار انتقال یافته (Q(e)) در اثر جذب مولکول گاز و همچنین مناسب ترین جایگاه⁵ برای جذب را تخمین زد. Zhao و همکارانش با کمک تئوری DFT نشان دادند که تغییر خواص الکترونی CNTها در حضور مولکول های گاز به میزان انتقال باری که بین مولکول و نانولوله رخ می دهد، بستگی دارد. آزمایش های تجربی نیز این نتایج را تأیید کردند. از طرفی Sumanasekera و همکارانش نشان دادند که مقاومت الکتریکی SWCNTها به شدت به گاز حامل (مثل هلیوم و نیتروژن) حساس است اما این گازها به سختی قادرند در دمای اتاق با نانولوله تبادل بار انجام دهند. بنابراین آنها فرضیه دیگری را مطرح کردند. به نظر آنها علت تغییر در رسانایی در حضور این گازها تغییر طول عمر (و یا تحرک) حاملین آزاد بار (الکترون و حفره) در نانولوله است. علت این تغییر می تواند به دلیل افزایش پراکندگی حاملین از نقص های ناشی از جذب زودگذر گاز یا پراکندگی از فونون های محلی و غیر گرمایی تولید شده به خاطر برخورد مولکول های گاز با دیواره لوله باشد. بنابراین رسانایی نانولوله ها به واسطه تبادل بار و یا تغییر تحرک پذیری حاملین بار در اثر وجود گاز تغییر می کند و این مکانیزم غالب در حسگرهای مقاومتی از نوع CNT خالص می باشد.

در حسگرهای شاتکی از نوع ترانزیستوری، تغییر رسانایی بین چشمه و دررو در حضور گاز موجب تغییر ولتاژ آستانه می شود. بنابراین اگر از یک نانولوله نیم رسانا برای اتصال چشمه و دررو استفاده کرده باشیم، مجدداً همان مکانیزم تبادل بار و یا تغییر تحرک پذیری حاملین بار که موجب تغییر رسانایی نانولوله می شود، برای توجیه رفتار این نوع حسگرها در حضور گاز به کار می رود.

¹ - Dimethylformamide

² - Dielectrophoresis

³ - SWCNT bundle

⁴ - density functional theory

⁵ - site

Wong و همکارانش حسگر دیودی را برپایه‌ی CNT ساختند و از پالادیوم به عنوان اتصال استفاده کردند. آنها رفتار حسگر را در حضور گاز اینگونه توجیه کردند که مولکول گاز هیدروژن در سطح پالادیوم می‌شکند و بعد از جذب در سطح فلز به داخل آن نفوذ می‌کند. سپس در فصل مشترک پالادیوم - نانولوله تشکیل دوقطبی می‌دهد و ارتفاع سد شاتکی مابین فلز - نیمرسانا را افزایش می‌دهد. در نتیجه جریان دیودی در حضور هیدروژن کاهش می‌یابد.

سازوکار شناسایی گاز در حسگرهای خازنی CNT، خصوصاً در غلظت‌های بالا به تغییر ظرفیت خازن در اثر چگالش موئین¹ گاز نسبت داده می‌شود. این چگالش به خاطر وجود تخلخل‌های نانومتری و شکاف‌های بینابینی در ساختار کتره‌ای نانولوله‌ها به وجود می‌آید.

مطالعات تئوری و تجربی نشان دادند که حساسیت CNTهای خالص به مولکول‌هایی محدود می‌شود که انرژی پیوندشان با نانولوله قابل توجه بوده و با آنها تبادل بار داشته باشند. در نتیجه نانولوله‌ها قادر به شناسایی گازهایی مثل CO، بخار آب و یا بیومولکول‌ها نیستند زیرا این مواد بر روی سطح نانولوله جذب نمی‌شوند. برای حل این مشکل دو راه حل پیشنهاد می‌شود یکی آلییدن نانولوله‌ها به وسیله‌ی اتم‌هایی چون بور و نیتروژن (ایجاد تغییرات در داخل نانولوله) و دیگری عامل‌دار کردن نانولوله‌ها (ایجاد تغییرات در روی سطح نانولوله) به وسیله‌ی عامل‌های آلی (مثل پلیمرها یا گروه عاملی COOH) و یا به وسیله‌ی نانو ذرات فلزی (مثل پالادیوم یا پلاتین).

بررسی‌های نظری نشان دادند که در CNTهایی که با جانشینی ناخالصی بجای کربن، آلییده می‌شوند خواص فیزیکی در اطراف محل ناخالصی تغییر می‌کند و موجب تغییر در فعالیت‌های شیمیایی می‌شود. مثلاً نانولوله‌های آلییده شده با نیتروژن و بور حساسیت خوبی نسبت به بخار آب و CO نشان می‌دهند که ناشی از واکنش قوی و انتقال بار زیاد می‌باشد. به این ترتیب با آلییدن نانولوله‌های کربنی با عناصری مثل بور و نیتروژن، قادر خواهیم بود محدوده‌ی وسیعی از گازها را با CNTها شناسایی کنیم.

Sin و همکارانش نشان دادند که اگر دیواره خارجی نانولوله‌های چنددیواره را به گروه‌های COOH که قطبی هستند آغشته کنیم، می‌توانیم مولکول‌های آلی قطبی مثل الکل‌ها را به وسیله MWCNT به خوبی آشکار کنیم زیرا بهره جذب این مولکول‌ها به واسطه پیوندهای هیدروژنی بین COOH و الکل افزایش می‌یابد. به این ترتیب حساسیت از مقدار 0/9% برای CNT خالص به مقدار 9/6% برای نانولوله‌های عامل‌دار شده افزایش می‌یابد.

عامل‌دار کردن نانولوله‌ها با نانوذرات فلزی مثل پالادیوم و پلاتین تأثیر به‌سزایی در حسگری گاز هیدروژن دارد. CNTهای خالص نسبت به مولکول H₂ به دلیل ضعیف بودن انرژی پیوند، حساسیتی نشان نمی‌دهند. اما وقتی با پالادیوم یا پلاتین که نقش کاتالیست را برای جذب هیدروژن بازی می‌کنند عامل‌دار می‌شوند، حساسیت بالایی را نسبت به هیدروژن نشان می‌دهند. تجزیه مولکول‌های هیدروژن در سطح پالادیوم یا پلاتین و تشکیل هیدرید فلزی موجب کاهش تابع کار فلز شده و ارتفاع سد شاتکی را تغییر می‌دهد و در نتیجه حسگر به هیدروژن پاسخ می‌دهد [18].

¹ - capillary condensation

3-4-2- نانولوله‌های کربنی و آشکارسازی سولفید هیدروژن

Roh و همکاران در خصوص حسگر گاز آمپریومتريک با الکترودهای طلای اصلاح شده با MWCNT گزارش داده‌اند. در حسگرهای گاز الکتروشیمیایی آمپریومتريک (AGS) H₂S و NO_x، معمولاً از الکترودهای شناساگر طلای بهبود یافته استفاده می‌شود که در بسیاری از شرایط بحرانی محیطی عملکرد کافی خواهد داشت. ولی الکترودهای طلای بهبود یافته با نانولوله کربنی مشخصات الکتروکاتالیتیک به طرز چشمگیری ارتقاء یافته نسبت به الکترودهای طلای خالص از خود نشان می‌دهد. در روش ایشان، الکترودهای طلا با تبخیر پرتو الکترونی یک فیلم طلای 99/999 درصد خلوص 700 آنگسترومی روی غشاء تفلنی متخلخل تهیه می‌گردد. نانولوله‌های کربنی چند دیواره در یک محلول آلفا ترپینئول¹ سوسپانسیون می‌شود. سوسپانسیون MWCNT روی سطح طلا نشست داده شده و در کوره تحت خلأ در دمای اتاق خشک می‌شود. سپس سطح الکترودها با نافیون 5% در محلول اتانول پوشش‌دهی شده و در دمای 80 درجه سانتیگراد خشک می‌گردد. الکترودهای بهبود یافته طلا به عنوان الکترودهای شناساگر استفاده می‌شود که در الکترولیت 30 درصد H₂SO₄ قرار داده می‌شود. همچنین میزان نانولوله‌های کربنی چند دیواره در آن 5/9 mg/cm² است. سطح تماس گاز با الکترودها نیز 78/5 mm² می‌باشد. ایشان با الکترودهای CNT/Au، حساسیت نسبت به H₂S را برابر 4/6 μA/ppm گزارش نمودند که نسبت به الکترودهای خالص طلا ده برابر افزایش یافته است [20].

¹ - alpha terpineol

فصل سوم:

مواد، تجهیزات و روشهای

پژوهش

فصل سوم: مواد و تجهیزات و روش‌های پژوهش

3-1- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این طرح به شرح ذیل است:

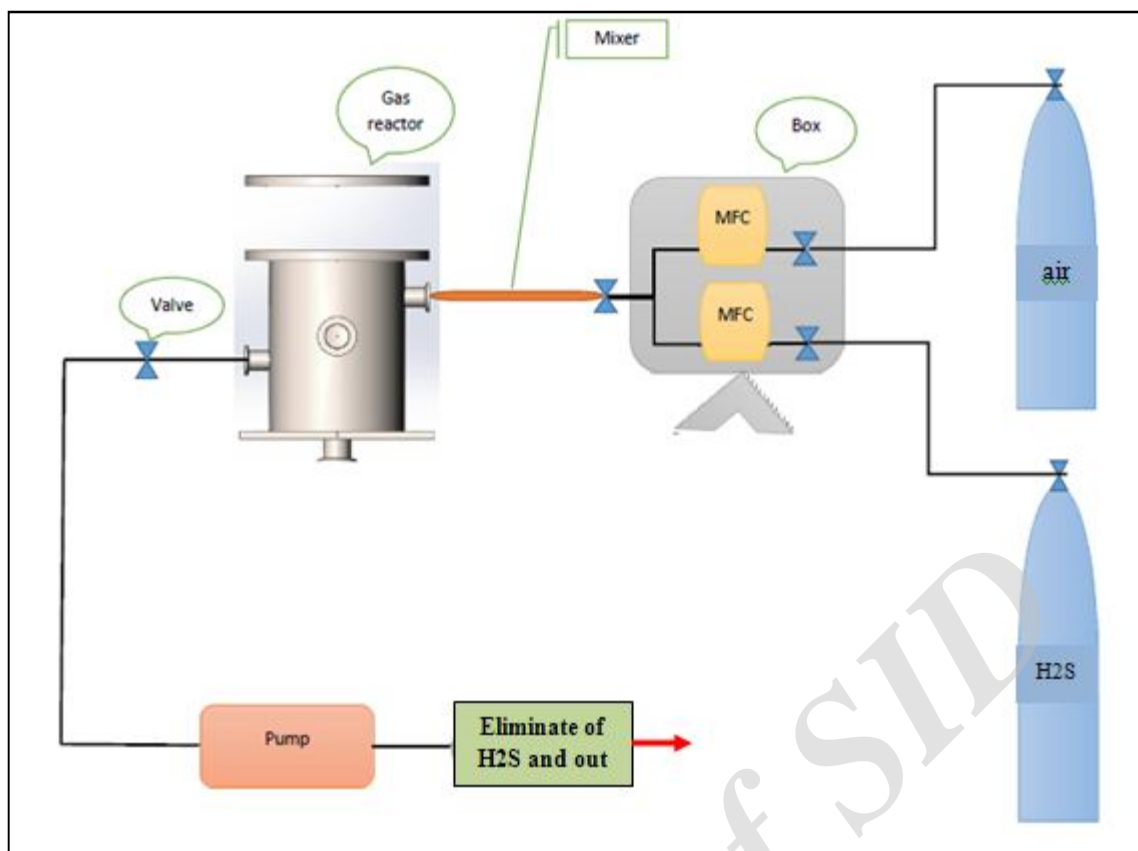
- نانولوله کربنی چنددیواره US Research Nanomaterials Inc- WCNTs, >95% ,20-30 nm
- دی متیل فرمامید Titrachem-N,N-Dimethylformamide >99.5%
- پلاتین Aldrich-Platinum- 99.9% -powder ≤ 10 μm
- اکسید روتنیوم Aldrich- Ruthenium(IV) oxide hydrate -99.9%
- گرافیت Merck- Graphite, >95%, <50 μm
- محلول PTFE Aldrich- Polytetrafluoroethylene ,60wt% dispersion in H₂O
- اسید سولفوریک Merck- sulfuric acid , 97%

3-2- دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده

بخش مهمی از مراحل اجرایی این طرح به ساخت تجهیزات اختصاص دارد. تجهیزات ساخته شده به طور عمده شامل دو قسمت ذیل است:

3-2-1- سامانه حسگری

در شکل 3-1 نمای شماتیکی از سامانه حسگری ساخته شده گاز سولفید هیدروژن دیده می‌شود. البته در سامانه ساخته شده امکان ورود سه گاز به‌طور همزمان به محفظه حسگری وجود دارد.



شکل 1-3- نمای شماتیک سامانه حسگری ساخته شده

سامانه مورد نظر دارای مشخصات فنی ذیل است:

- محفظه حسگری از جنس استیل 316 است که باعث مقاومت محفظه در قبال خوردگی توسط گاز H₂S خواهد شد.
- محفظه دارای قابلیت خلأبندی و ورود و خروج گاز می باشد. محل قرارگیری ورودی گاز در محفظه حسگری به گونه ای است که گاز از بالای سطح بالایی حسگر عبور کند. لازم به ذکر است که ارتفاع حسگر حدود 2/5 سانتیمتر می باشد. محل خروجی نیز مقداری پایینتر از ورودی در سمت مقابل تعبیه شده است.
- فیدترو 7 پین الکتریکی به منظور ارتباط با دستگاه گالوانواستات - پتانسیواستات و همچنین امکان استفاده از تابش ماوراء بنفش (UV) در آینده، روی بدنه استوانه ای محفظه نصب شده است. (در طرح حاضر از همه پین ها استفاده نمی شود).
- فیدترو 4 پین الکتریکی در کف محفظه به منظور ارتباط با گرمکن و ترموکوپل تعبیه شده است.
- مخلوط کننده استاتیک (چهار راهی برای سه گاز) به منظور ایجاد یک جریان یکنواخت گاز بعد از کنترل کننده های جرمی جریان (MFC¹) و قبل از محفظه قرار داده می شود.
- سیستم مجهز به فشارسنج است.
- سیستم کنترل دما شامل کنترل کننده دما، گرمکن و ترموکوپل می باشد که به منظور کنترل و اندازه گیری دمای حسگر، تعبیه شده است.
- سیستم مجهز به 3 عدد MFC مربوط به هوا، H₂S و گاز سوم است.
- سیستم دارای محفظه نصب کنترل کننده های جرمی جریان است.

¹ Mass Flow Controller

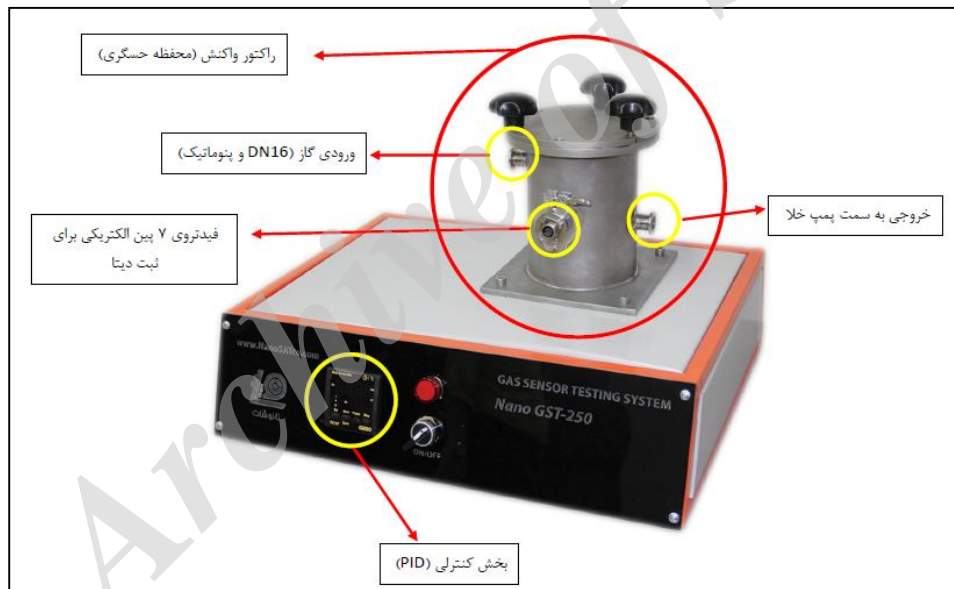
- کپسول‌های مناسب برای گازها تدارک دیده شده است.
- پمپ خلأ می‌تواند در انتهای سیستم قرار داده شود.
- یک عدد شیر سوزنی بعد از محفظه و سه عدد شیر سوزنی قبل از MFCهای هوا، H₂S و گاز سوم (CO) تعبیه شده است.
- این قابلیت وجود دارد که گاز H₂S پس از خروج از محفظه حسگری و قبل از ورود به فضای خارج در صورت لزوم تا حد امکان توسط کربن فعال یا سایر مواد جاذب حذف گردد.
- امکان نصب سیستم نوردهی UV بر روی این دستگاه در آینده وجود دارد.

این سیستم قابلیت حسگری در شرایط مختلف اتمسفری را در دو حالت استاتیک و دینامیک داراست. محفظه استیل این حسگر در کنار قابلیت اعمال فشارهای مثبت و منفی برای سیستم، امکان حسگری گازهای خورنده را نیز فراهم می‌آورد. همچنین استفاده از محفظه استیل مانند قفس فاراده عمل می‌کند و حسگر را از میدان‌های الکترومغناطیسی ایزوله می‌کند. در این سیستم امکان نصب سیستم تابش UV در آینده دیده شده است که با استفاده از مکانیزم تحریک به وسیله تابش UV، حسگری گازهای قابل اشتعال و انفجار تسهیل شود. این سیستم دارای سیستم کنترلی PID¹ به منظور کنترل دماست.

¹ کنترلر تناسبی - انتگرالی - مشتقی (کنترلر PID) یک مکانیزم حلقه کنترلی فیدبک رایج است که به طور گسترده در سیستم‌های کنترل صنعتی استفاده می‌شود. کنترلر PID یک مقدار خطا را به صورت اختلاف بین متغیر اندازه‌گیری شده فرآیند و یک نقطه کار مطلوب، محاسبه می‌کند. کنترلر با تنظیم ورودی‌های پروسه کنترل، خطا را کمینه می‌سازد.



الف - تصویر سامانه ساخته شده

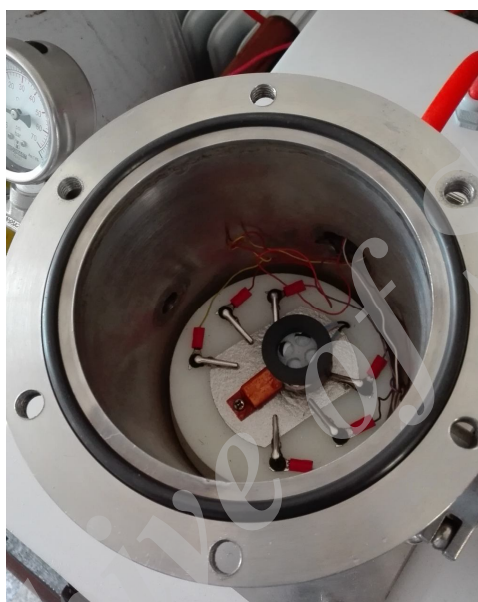


ب - نمای کلی و توضیحات مربوط به محفظه

شکل 2-3- محفظه حسگری

1-1-2-3- محفظه حسگری

محفظه حسگری استوانه‌ای با قطر داخلی 12/5 سانتی‌متر و ارتفاع 18 سانتی‌متر از جنس استیل 316 بوده و در برابر خوردگی مقاوم است. در این محفظه گرمکن الکتریکی بر روی یک پایه نگهدارنده به صورت صفحه از جنس پلی‌تترافلورواتیلن یا تفلن (PTFE¹) قرار گرفته است که نمونه بر روی آن قرار می‌گیرد. باید توجه شود که به دلیل رسانا بودن سطح گرمکن از تماس اتصالات حسگر با سطح جلوگیری به عمل آید تا پاسخ اشتباه ثبت نگردد. پس از قرارگیری حسگر بر روی گرمکن، باید اتصالات حسگر به پین‌های الکتریکی تعبیه شده بر روی صفحه PTFE متصل گردند. به منظور بستن درب محفظه، حتماً باید اورینگ مربوطه در جای خود قرار گرفته باشد و با استفاده از پیچ‌های مخصوص، درب بسته شود. شکل 3-3 نحوه قرارگیری حسگر درون محفظه را نشان می‌دهد.

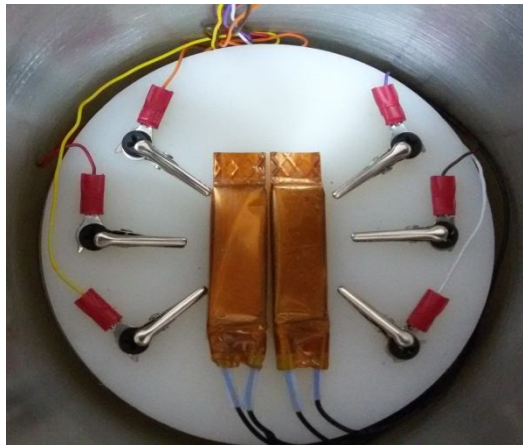


شکل 3-3- نحوه قرارگیری حسگر درون محفظه حسگری

2-1-2-3- بخش کنترل دمایی

این بخش از یک گرمکن الکتریکی با قابلیت اعمال دمای ماکزیمم 150 درجه سانتیگراد (قابلیت نصب گرمکن با دمای بالاتر وجود دارد)، ترموکوپل نوع K، کنترل‌کننده دما و فیدتروی چهار پین الکتریکی تشکیل شده است. در فیدتروی چهار پین، 2 پین برای گرمکن و 2 پین برای ترموکوپل در کف محفظه زیر صفحه تفلن قرار گرفته است.

¹ Polytetrafluoroethylene



الف

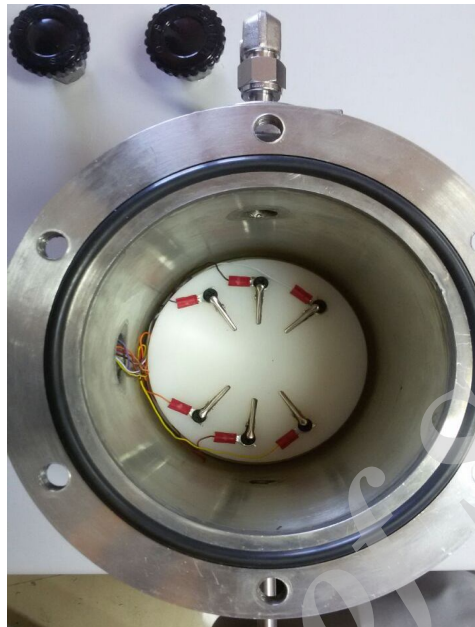


ب

شکل 4-3- الف - گرمکن حسگر، ب - کنترلر دمای گرمکن

3-2-1-3- فیدتروی ارتباط با دستگاه گالوانواستات-پتانسیواستات

ارتباط حسگر از طریق فیدتروی الکتریکی 7 پین تعبیه شده روی بدنه محفظه با دستگاه گالوانواستات-پتانسیواستات ایجاد می‌گردد. 2 پین برای حسگر مقاومتی، 2 پین برای اندازه‌گیری امپدانس، 2 پین برای تابش UV در آینده و 1 پین اضافه در فیدترو پیش‌بینی شده است. سه اتصال حسگر الکتروشیمیایی نیز از طریق 3 پین تأمین می‌گردد.



شکل 3-5- تعبیه فیدتروی 7 پین در بدنه جانبی محفظه



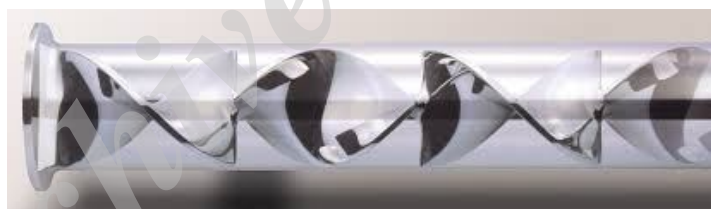
شکل 3-6- دستگاه گالوانواستات - پتانسیواستات

4-1-2-3- مخلوط کننده استاتیک

در طراحی اولیه به منظور ایجاد یک مخلوط یکنواخت از گاز، تعبیه یک فن یا دمنده¹ پیش‌بینی شده بود ولی به دلیل امکان ایجاد نویز و اختلال در اندازه‌گیری جریان‌های کم، استفاده از یک مخلوط‌کننده استاتیک ترجیح داده شد.

اجزای مخلوط‌کننده استاتیک گاز در شکل 3-7 نشان داده شده است. در این سیستم گازهای حسگری از طریق رابط‌های تعبیه شده روی مسیر گاز حامل، درون مخلوط‌کننده تزریق می‌شود و پس از عبور گازهای حسگری از مسیر مخلوط‌کننده با شار ایجاد شده توسط گاز حامل جریان می‌یابد. در انتهای مخلوط‌کننده، گازی که تقریباً به صورت مخلوط یکنواخت است از مخلوط‌کننده خارج شده و به سمت محفظه حسگر هدایت می‌شود. این مخلوط‌کننده ممکن است شامل چندین ورودی برای ورود گازهای مختلف باشد.

مخلوط‌کننده استاتیک، یک افزاره مهندسی شده دقیق برای مخلوط کردن پیوسته مواد سیال است. به طور معمول سیال‌هایی که باید مخلوط شوند مایع هستند اما مخلوط‌کننده‌های استاتیک همچنین می‌توانند جریان‌های گاز را مخلوط کنند، گاز را داخل مایع پراکنده کنند یا مایعات مخلوط نشدنی را بیامیزند. انرژی مورد نیاز برای مخلوط کردن از کاهش فشار هنگامی که سیال‌ها از درون مخلوط‌کننده استاتیک می‌گذرند تأمین می‌گردد. طراحی‌های مختلفی برای مخلوط‌کننده‌های استاتیک وجود دارد. از جمله می‌توان به مخلوط‌کننده صفحه‌ای و یا نوع معمول که شامل اجزای مخلوط‌کننده داخل یک لوله استوانه‌ای یا محفظه‌ای با سطح مقطع مربع می‌باشد اشاره نمود. اندازه قطر مخلوط‌کننده‌ها می‌تواند از حدود 6 mm تا حدود 6 m متغیر باشد. موادی که به طور معمول برای ساخت مخلوط‌کننده‌ها بکار می‌رود شامل فولاد ضد زنگ، پلی‌پروپیلن، تفلن،² PVDF،³ PVC،⁴ CPVC و پلی‌استال⁵ می‌باشد.



شکل 3-7- نمای شماتیک مخلوط‌کننده استاتیک گاز

شکل 3-8 نشان دهنده آنست که چگونه تقسیم جریان⁶ (شکل 3-8- الف) و اختلاط شعاعی⁷ (شکل 3-8- ب) می‌تواند در مخلوط‌کننده استاتیک اتفاق بیفتد.

¹ blower

² Polyvinyl chloride

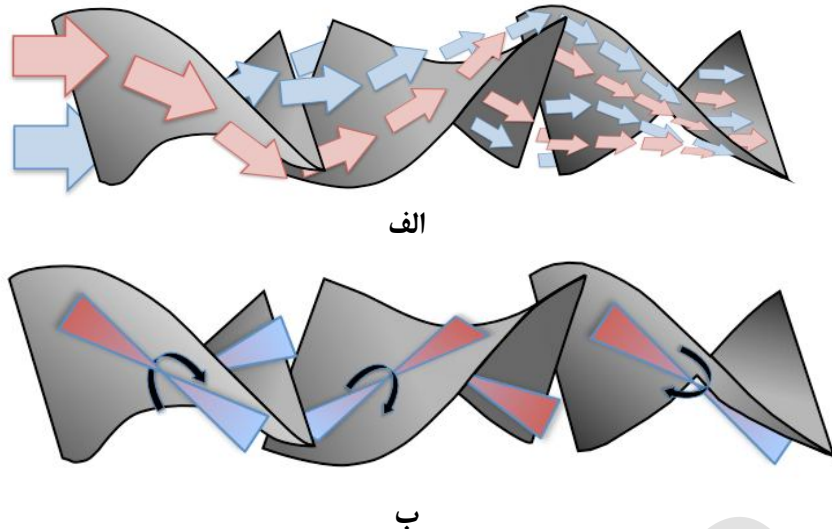
³ Chlorinated Polyvinyl chloride

⁴ Polyvinylidene difluoride

⁵ Poly Acetal

⁶ flow division

⁷ radial mixing



شکل 8-3- الف: تقسیم جریان و ب: اختلاط شعاعی در مخلوط کننده استاتیک

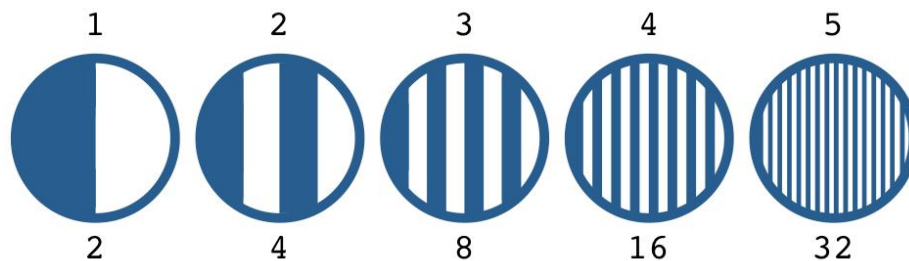
اختلاط کامل بستگی به چندین متغیر دارد که شامل خواص سیال‌ها، قطر داخلی لوله، تعداد اجزا و طراحی آنها می‌باشد.

تقسیم جریان: در جریان آرام¹، سیال مورد نظر در لبه مقدم تیغه‌های مخلوط کننده تقسیم می‌شود و در کانال‌هایی که توسط شکل تیغه‌ها ایجاد می‌شود حرکت می‌کند. وقتی تعداد تیغه‌های مخلوط کننده "n" باشد تعداد تقسیمات 2^n است.

اختلاط شعاعی: در هر دو جریانهای آرام و آشفته، گردش چرخشی ماده سیال در هر کانال مخلوط کننده، موجب مخلوط شدن شعاعی ماده می‌شود. اینگونه مخلوط شدن داخلی باعث حذف یا کاهش گرادیان‌های شعاعی دما، سرعت و ترکیب مواد می‌شود.

¹ جریان لامینار یا لایه‌ای که در آن ذرات سیال مسیرهایی منظم و همواری را طی می‌کنند به طوری که هر لایه به آرامی روی لایه مجاور خود می‌لغزد.

تعداد تیغه‌ها



تعداد تقسیمات ایجاد شده

شکل 9-3- تقسیم جریان در یک مخلوط‌کننده استاتیک دارای تیغه، تابعی از تعداد تیغه‌ها است.

اجزای مخلوط‌کننده استاتیک ساخته شده در شکل 10-3 نشان داده شده است.



الف



ب



ج

شکل 10-3- مخلوط‌کننده استاتیک ساخته شده. الف- میله خام اولیه شامل 8 تیغه پیش‌داده نشده. ب- تیغه‌ها بعد از پیش‌ج. ج- پوشش استوانه‌ای مخلوط‌کننده دارای ورودی و خروجی گاز

قابل ذکر است که پیش‌ج تیغه‌ها به گونه‌ای است که اولین و آخرین آنها 120 درجه نسبت به هم اختلاف زاویه دارند و هر تیغه نسبت به تیغه قبل به اندازه $120^\circ/n$ زاویه دارد که n تعداد تیغه‌ها است. همچنین به منظور اطمینان از اینکه گاز مخلوط شده است باید اگر از ابتدای استوانه مخلوط‌کننده انتهای آن را نگاه کنیم فضای بازی (نور) دیده نشود چرا که گاز مسیر با کمترین مقاومت را طی می‌کند و اگر چنین فضای بازی وجود داشته باشد گاز از مسیر مستقیم عبور کرده و مخلوط نمی‌گردد.

5-1-2-3- جایگاه قرارگیری کنترل‌کننده‌های جرمی جریان

جایگاهی برای نصب کنترل‌کننده‌های جرمی جریان‌های گاز و کنترلر آنها ساخته شده است.

6-1-2-3- کنترل کننده های جرمی جریان

به منظور ایجاد شاری با غلظت مشخص از گازهای حسگری باید از کنترل کننده های جرمی جریان (MFC) استفاده نمود. به این منظور از سه عدد MFC، یکی مربوط به هوا دیگری مربوط به گاز H₂S رقیق شده و سومی برای غلظت مشخصی از گاز سوم استفاده می شود. MFC ها و کنترل کننده دوکاناله MFC های شرکت Line Tech که برای هوا و H₂S استفاده می شود به طور مجزا در شکل 11-3 و در حالت نصب شده در شکل 12-3- نمایش داده شده است. همچنین مشخصات آنها در جدول 1-3 آمده است. لازم به ذکر است کنترلر MFC شرکت ALICAT روی خود آن نصب است و مجزا نیست. MFC ها و کنترل کننده دوکاناله در جایگاهی نصب می شود تا باعث محافظت بهتر آنها شود.



MFC مربوط به گاز سوم

MFC گاز H₂S

MFC هوا

کنترل کننده دوکاناله (برای MFC های شرکت Line Tech)

شکل 11-3- MFC ها و کنترل کننده دوکاناله MFC های شرکت Line Tech



شکل 12-3- مجموعه MFC ها و کنترلر مربوطه

جدول 1-3- مشخصات MFC ها

Flow range: 500 sccm Condition: 21.1°C, 1 atm Pressure: inlet 20 kg/cm ² –outlet 17 kg/cm ² Sealing material: O-ring: Viton - Valve seat: Viton Input Voltage: 0-5V	مشخصات MFC هوا
Gas: H ₂ S(0.05%)+Air(99.95%) Flow range: 10 sccm Condition: 21.1°C, 1 atm Pressure: inlet 15 kg/cm ² –outlet 12 kg/cm ² Sealing material: O-ring: Viton –Valve seat: Kalrez Input Voltage: 0-5V	مشخصات MFC گاز سولفید هیدروژن
Model: KRO-4001S Signal: 0-5VDC(±15VDC) Power: 220VAC (60 HZ)	مشخصات کنترلر دوکاناله سولفید هیدروژن و هوا
Flow range: 100 sccm Condition: 25°C & 1 atm Maximum Pressure: 145 PSIG Sealing material: O-ring: Viton Input Voltage: 0-5 Vdc	مشخصات MFC گاز سوم قابل کاربرد برای چندین گاز از جمله متان، مونوکسید کربن، دی اکسید کربن، اکسید نیتروز و با مارک ALICAT

3-2-1-7- بخش حذف گاز H₂S

در طراحی پیش‌بینی شده بود که قبل از رهاسازی گاز در هوای محیط در صورت نیاز بخش قابل توجهی از گاز H₂S توسط کربن فعال یا مواد جاذب دیگر حذف شود. البته به دلیل استفاده نکردن از H₂S غلیظ در عمل نیاز قابل اعتنایی به این بخش مشاهده نشد. ولی در عین حال در صورت نیاز به سادگی می‌توان به منظور حذف گاز از کربن فعال استفاده نمود.

3-2-1-8- کیسول‌های گاز

کیسول H₂S: به منظور دستیابی ساده‌تر به غلظت‌های پایین گاز H₂S هنگام مخلوط کردن با هوا از خرید کیسول سولفید هیدروژن با غلظت بالا خودداری گردید و کیسول 500 ppm خریداری شد. در این کیسول گاز H₂S با N₂ رقیق گردید. ضمناً MFC مربوطه متناسب با این غلظت گاز کالیبره شد تا اندازه‌گیری با آن دقیق باشد. همچنین ایمنی هنگام کار با کیسول رقیق‌تر بالاتر بوده و در صورت نشت خطرات جانی شدید به همراه ندارد. حجم این کیسول 10 لیتر است.

کیسول CO: به منظور انجام آزمون انتخابگری، گاز CO در نظر گرفته شد و کیسول 250 ppm آن خریداری گردید. این کیسول شامل 5 mol% اکسیژن، 250 ppm مونو کسید کربن می‌باشد و بقیه حجم کیسول N₂ است. علت اضافه کردن اکسیژن این بود که طی آزمایش‌ها مشاهده شد که کمبود اکسیژن هنگام حسگری می‌تواند بر کیفیت اندازه‌گیری تأثیرگذار باشد. حجم این کیسول 10 لیتر است.

کیسول N₂: از گاز N₂ با خلوص بالا (>99/9995%) که در آزمایشگاه موجود بود به عنوان گاز حامل استفاده شد. حجم این کیسول 50 لیتر است.

لازم به ذکر است برای کیسول‌های خریداری شده رگولاتور مناسب نیز تهیه شد.

3-2-1-9- برخی موارد ایمنی:

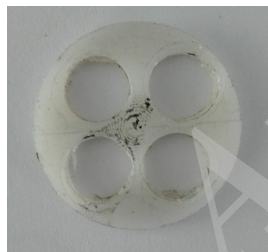


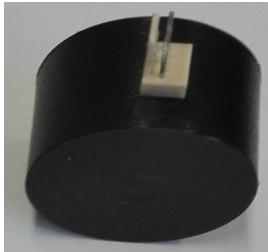


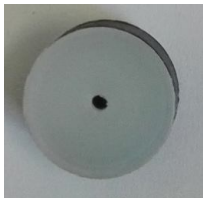

- به منظور افزایش ایمنی دستگاه، یک فیوز در پشت سیستم و یک کلید ON/OFF در پنل جلوی دستگاه قرار داده شده است و همچنین سیم زمین در دوشاخه برق دستگاه متصل می‌باشد.
- اتصالات مورد استفاده همگی اتصالات استاندارد DN و یا پنوماتیک می‌باشند که از ایمنی بالایی در نشت گاز برخوردارند.
- باید دقت داشت تا در هنگام بستن محفظه، سیستم کاملاً هوابندی شده و اورینگ سر جای خود قرار گرفته باشد تا گاز به داخل آزمایشگاه نشت ننماید. گاز خروجی از محفظه نیز باید به خارج از آزمایشگاه هدایت شود.

3-2-2-2 حسگر**3-2-2-2-1 محفظه حسگر**

در ساخت محفظه حسگر به منظور عدم واکنش با اسید سولفوریک و گاز خورنده H₂S از PTFE استفاده شد. محفظه حسگر شامل بدنه، مخزن الکترولیت، اورینگ، درپوش دارای روزنه و نگهدارنده درپوش است. بدنه حسگر استوانه‌ای با ارتفاع 20/8 mm، قطر داخلی 28/3 mm و قطر خارجی 32/1 mm است. محفظه الکترولیت نیز استوانه‌ای دارای درپوش با ارتفاع 7/8 mm، قطر داخلی 22/2 mm و قطر خارجی 25/5 mm است که فتیله‌ای، الکترولیت را از درون آن به حسگر انتقال می‌دهد.



شکل 3-13- محفظه حسگر الکتروشیمیایی از جنس PTFE

درپوش دارای روزنه	نگهدارنده درپوش	مخزن الکترولیت	بدنه
			
			

شکل 3-14- اجزای محفظه حسگر الکتروشیمیایی

به منظور ارتباط الکتریکی حسگر از سیم آلیاژ پلاتین رودیوم استفاده شد که ضخامت آن 0/35 میلیمتر و میزان رودیوم آن 10% است.¹ مجموعاً 3 قطعه سیم هر یک به طول 5 cm مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل 15-3- سیم پلاتین رودیوم

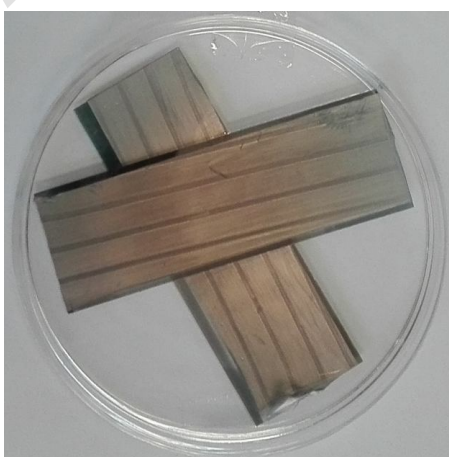
2-2-3- الکترودها

در طراحی آزمایش‌ها در اولین مرحله به منظور مشاهده نتایج کیفی و نه کمی از الکتروود چاپی² که الکتروود کار آن طلا، الکتروود کمکی آن کربن و الکتروود مرجع آن نقره است استفاده می‌شود و به منظور تماس آن با الکتروولیت در داخل پنبه آغشته به الکتروولیت قرار داده می‌شود.



شکل 16-3- الکتروود چاپی

در گام دوم به منظور انجام آزمایش‌های اولیه، روی نوار PTFE با عرض 2 cm با روش کندوپاش به ضخامت 60 nm طلا نشانده شد و هر سه الکتروود از همین نوار ساخته شد. شکل 17-3 این نوارها را نشان می‌دهد.



شکل 17-3- نوار PTFE دارای پوشش طلا

¹ محصول شرکت جانسون متی انگلستان

² محصول شرکت ایتال سنس

به منظور ساخت حسگرهای بهتر الکتروود شناساگر با استفاده از غشای PTFE ساخته شد. این غشا محصول شرکت Membrane solution با اندازه اسمی سوراخ $0/45 \mu\text{m}$ است.

لازم به ذکر است برای عملکرد هرچه بهتر حسگر باید غشاهایی با اندازه سوراخ بزرگتر استفاده شود ولی به دلیل کمبود منابع مالی این موضوع در این طرح مقدور نگردید.

به منظور ساخت الکتروود روی غشاهای PTFE هم از لایه‌نشانی طلا به روش کندوپاش استفاده شد و هم گرافیت، پودر پلاتین، اکسید روتنیوم و سوسپانسیون پلی‌تترا فلئوئورواتیلن مورد استفاده قرار گرفت. همچنین نانولوله‌های کربنی نیز روی برخی از الکتروودها قرار داده شد و اثر آنها بررسی شد.

3-2-2-3- الکتروولیت

محلول اسیدسولفوریک در آب با pH برابر $2/75$ و $1/87$ به ترتیب برای غلظت 1 mM و 10 mM برای الکتروولیت تهیه شد. البته قابل ذکر است به این دلیل که صرفاً از اسید سولفوریک در ساخت الکتروولیت استفاده شده است pH الکتروولیت صرفاً به غلظت اسید سولفوریک مربوط است. به منظور ارتباط الکتروودها با الکتروولیت نیز از کاغذهای صافی استفاده گردید.

3-3-3- روش**3-3-3-1- اندازه‌گیری استاتیک**

به منظور اندازه‌گیری به صورت استاتیک می‌توان پس از ایجاد خلأ در محفظه، شیر بعد از محفظه را بسته و پمپ را خاموش نمود. سپس گاز خنثی را داخل محفظه نمود و پس از رسیدن فشار درون محفظه به فشار اتمسفر، شار گاز خنثی را قطع کرد. لازم به ذکر است فشار داخل محفظه به وسیله فشارسنج تعبیه شده، مشخص می‌شود. آنگاه گاز مورد نظر به مقدار مطلوب به محفظه وارد شده و اندازه‌گیری‌ها انجام می‌گردد. اندازه گاز توسط دبی کنترل شده به وسیله کنترل‌کننده جرمی جریان یا MFC مربوط به گاز مورد نظر و همچنین مدت زمان ورود گاز محاسبه می‌شود. برای اندازه‌گیری استاتیک اگر حساسیتی روی گاز خنثی نباشد می‌توان بدون استفاده از پمپ پس از بستن درب محفظه که فشارسنج فشار اتمسفر را نشان می‌دهد صرفاً شیر بعد از محفظه را بست و مقدار مطلوب گاز مورد نظر را با استفاده از MFC مربوطه به محفظه وارد نمود و اندازه‌گیری را انجام داد.

لازم به ذکر است پمپ خلأ همچنین می‌تواند برای شستشوی هر چه بهتر سیستم پس از کلیه آزمایش‌ها به کار رود.

3-3-3-2- اندازه‌گیری دینامیک

برای حسگری گاز به صورت دینامیک، ابتدا غلظت مشخص گاز با استفاده از MFC گاز خنثی و MFC گاز مورد نظر حسگری ایجاد می‌گردد و سپس جریان‌های عبوری از MFCها از یک مخلوط‌کننده استاتیک عبور داده می‌شوند و از طریق ورودی به محفظه وارد شده و پس از عبور از روی حسگر از خروجی محفظه خارج شده و به بیرون از آزمایشگاه هدایت می‌شوند. در این حالت شیر بعد از محفظه باز است و از پمپ نیز استفاده نمی‌شود.

فصل چهارم:

نتایج حاصل از پژوهش

فصل چهارم: نتایج حاصل از پژوهش

اولین گام این پژوهش، طراحی و ساخت سامانه حسگری است که در فصل سوم به تفصیل توضیح داده شد. در گام بعد حسگرهایی به منظور آشکارسازی گاز سولفید هیدروژن ساخته شد و آزمون‌هایی روی این حسگرها انجام شد.

1-4-4- ساخت حسگرهای مختلف جهت آزمون

به منظور انجام آزمایش‌ها تعدادی حسگر ساخته شد که مشخصات آنها به شرح ذیل است.

سیم‌های اتصال حسگرهای مورد آزمون به دستگاه گالوانواستات - پتانسیواستات از جنس پلاتین - رودیوم با میزان رودیوم 10% است¹ که ضخامت آن 0/35 میلی‌متر و طول آن 5 cm است. بدنه حسگرها از PTFE ساخته شده است. محفظه حسگر شامل بدنه، مخزن الکترولیت، اورینگ، درپوش دارای روزنه و نگهدارنده درپوش است. بدنه حسگر استوانه‌ای با ارتفاع 20/8 mm، قطر داخلی 28/3 mm و قطر خارجی 32/1 mm است. محفظه الکترولیت نیز استوانه‌ای دارای درپوش با ارتفاع 7/8 mm، قطر داخلی 22/2 mm و قطر خارجی 25/5 mm است که فتیله‌ای، الکترولیت را از درون آن به حسگر انتقال می‌دهد. الکترولیت مورد استفاده شامل اسید سولفوریک است که در هر آزمایش غلظت آن ذکر شده است. سایر مشخصات حسگرها نیز به تفکیک در جداول 1-4، 2-4، 3-4، 4-4، 5-4، 6-4، 7-4 و 8-4 ارائه شده است. در این جداول هر کجا پوشش طلا ذکر شده است، پوشش به روش کندوپاش با مدت زمان لایه‌نشانی 300 s، نرخ لایه‌نشانی 2 A°/s و ضخامت لایه 60 nm انجام شده است.

جدول 1-4-4- مشخصات حسگر شماره 1

درپوش حسگر		درپوش دارای 4 روزنه هریک به قطر 8/3 mm
نوع الکتروود	اندازه	جنس
الکتروود شناساگر	2cm × 2cm	پوشش طلا روی نوار تفلن با ضخامت 60 nm
الکتروود کمکی	1/2cm × 2cm	پوشش طلا روی نوار تفلن با ضخامت 60 nm
الکتروود مرجع	1/2cm × 2cm	پوشش طلا روی نوار تفلن با ضخامت 60 nm

جدول 2-4-4- مشخصات حسگر شماره 2

درپوش حسگر		درپوش دارای 4 روزنه هریک به قطر 8/3 mm
نوع الکتروود	اندازه	جنس
الکتروود شناساگر	2/5cm × 2/5cm	پوشش 60 nm طلا روی غشای آبگریز PTFE ² با اندازه سوراخ 0/45 μm
الکتروود کمکی	1/7cm × 2/4cm	پوشش طلا روی نوار تفلن با ضخامت 60 nm
الکتروود مرجع	1/4cm × 2/3cm	پوشش طلا روی نوار تفلن با ضخامت 60 nm

¹ محصول شرکت جانسون متی انگلستان

² شرکت membrane solution

جدول 3-4- مشخصات حسگر شماره 3

درپوش حسگر		درپوش دارای 4 روزنه هریک به قطر 8/3 mm
نوع الکتروود	اندازه	جنس
الکتروود شناساگر	2/5cm × 2/5 cm	اکسید روتنیوم، پلاتین، گرافیت و محلول PTFE روی غشای آبگریز PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm
الکتروود کمکی	1/7cm × 2/4 cm	پوشش 60 nm طلا روی غشای آبگریز PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm
الکتروود مرجع	1/4cm × 2/3 cm	پوشش طلا روی نوار تفلن با ضخامت 60 nm

در جدول 3-4 به منظور ساخت الکتروود شناساگر، 0/05 گرم ماده با نسبت‌های ذکر شده¹ در جدول 4-4 تهیه و پس از مخلوط کردن روی سطح غشای آبگریز PTFE پاشیده شد و آنگاه تحت فشار قرار گرفت. سپس با استفاده از ریختن محلول PTFE به عنوان پیوند دهنده روی مواد پرس شده و خشک شدن پوشش، مواد روی غشاء تثبیت شدند.

جدول 4-4- درصد و نوع مواد پوشش الکتروود شناساگر

نام الکتروود	پیوند دهنده	درصد گرافیت (C)	درصد اکسید روتنیوم (RuO ₂)	درصد پلاتین (Pt)
الکتروود کار	60% PTFE dispersed in water	10/03	82/20	7/76

جدول 5-4- مشخصات حسگر شماره 4

درپوش حسگر		درپوش دارای 4 روزنه هریک به قطر 8/3 mm
نوع الکتروود	اندازه	جنس
الکتروود شناساگر	2/5cm × 2/5 cm	پوشش 60 nm طلا روی غشای آبگریز PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm
الکتروود کمکی	1/4cm × 2/4 cm	پوشش 60 nm طلا روی غشای آبگریز PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm
الکتروود مرجع	1/5cm × 2/1 cm	پوشش طلا روی نوار تفلن با ضخامت 60 nm

¹ - برای به دست آوردن نسبت‌ها از نتایج آنالیز EDAX مربوط به حسگر مستعمل شرکت CITICELL استفاده شد.

جدول 4-6- مشخصات حسگر شماره 5

درپوش حسگر		درپوش دارای یک روزنه با قطر 4/2 mm
نوع الکتروود	اندازه	جنس
الکتروود شناساگر	2/5cm × 2/5 cm	پوشش 60 nm طلا روی غشای آبگریز PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm
الکتروود کمکی	1/4cm × 2/4 cm	پوشش 60 nm طلا روی غشای آبگریز PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm
الکتروود مرجع	1/5cm × 2/1 cm	پوشش طلا روی نوار تفلن با ضخامت 60 nm

جدول 4-7- مشخصات حسگر شماره 6

درپوش حسگر		درپوش دارای یک روزنه با قطر 4/2 mm
نوع الکتروود	اندازه	جنس
الکتروود شناساگر	2/5 cm × 2/5 cm	پوشش 60 nm طلا روی غشای آبگریز PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره
الکتروود کمکی	1/4 cm × 2/3 cm	پوشش 60 nm طلا روی غشای آبگریز PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره
الکتروود مرجع	1/7 cm × 2/4 cm	پوشش طلا روی نوار تفلن با ضخامت 60 nm

به منظور اصلاح الکتروود شناساگر و کمکی، مخلوط نانولوله کربنی چنددیواره در دی‌متیل فرماماید¹ (DMF) با نسبت 2 mg/ml تهیه و به منظور ایجاد سوسپانسیون به مدت 10 دقیقه سونیکه شد. سپس 300 μl از این سوسپانسیون روی الکتروود شناساگر و 200 μl از آن روی الکتروود کمکی ریخته و خشک شد.

جدول 4-8- مشخصات حسگر شماره 7

درپوش حسگر		درپوش دارای 4 روزنه هریک به قطر 8/3 mm
نوع الکتروود	اندازه	جنس
الکتروود شناساگر	2/5 cm × 2/5 cm	پوشش 60 nm طلا روی غشای آبگریز PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره
الکتروود کمکی	1/4 cm × 2/3 cm	پوشش 60 nm طلا روی غشای آبگریز PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره
الکتروود مرجع	1/7 cm × 2/4 cm	پوشش طلا روی نوار تفلن با ضخامت 60 nm

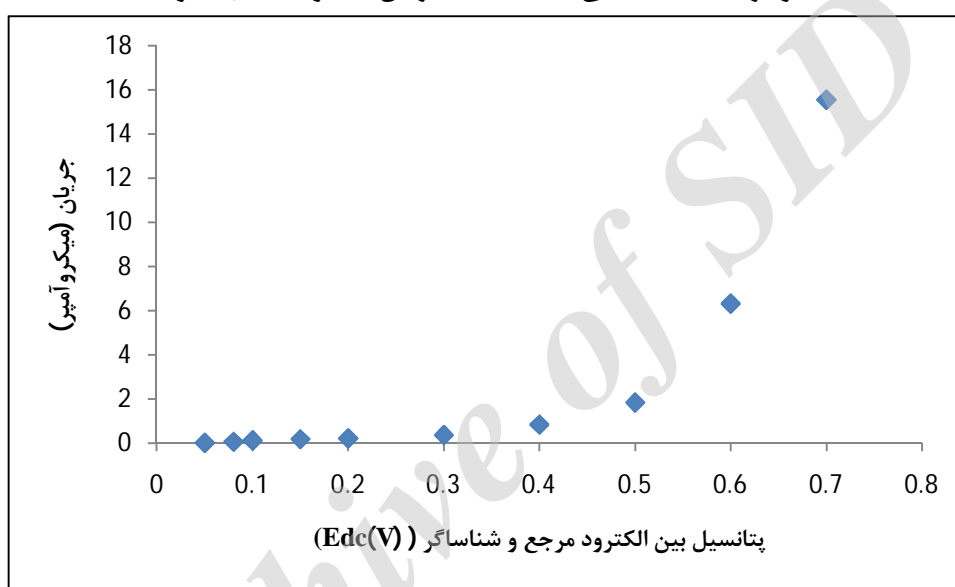
¹ Dimethylformamide

4-2- شناسایی ناحیه تخت جریان محدود شده به انتقال یا نفوذ¹

همانگونه که در مباحث قبل اشاره شد ناحیه تخت جریان محدود شده به نفوذ، متناظر ناحیه‌ای است که جریان به وسیله شار نفوذی یا انتقال جرم گاز الکترواکتیو (مثلاً CO یا H₂S) به الکتروود شناساگر کنترل می‌شود، این شار مستقل از پتانسیل اعمالی به الکتروود است. حسگر گاز سمی باید با پتانسیل الکتروود شناساگری کار کند که در ناحیه تخت محدود شده به نفوذ قرار دارد.

برای حسگر شماره 4 و با الکتروولیت با غلظت 1mM، منحنی جریان علیه پتانسیل اعمالی بین الکتروود مرجع و شناساگر در نمودار 4-1 ارائه شده است.

نمودار 4-1- شناسایی ناحیه تخت جریان محدود شده به نفوذ

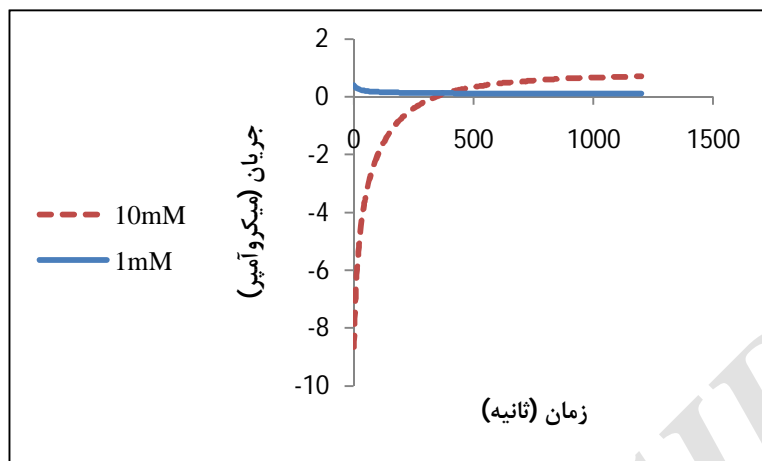


همانگونه که مشاهده می‌شود پتانسیل‌های تا 0/2V در این حسگر مناسب به نظر می‌رسد.

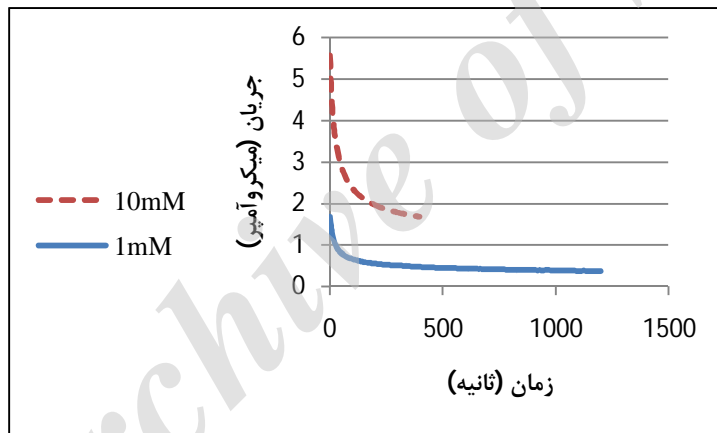
¹ - diffusion or transport limited current plateau

در همین آزمایش و برای همین حسگر مقدار جریان برای دو غلظت 10 mM (1/87 pH) و 1 mM (2/75 pH) الکتروولت برای $E_{dc} = 0/1V$ و $E_{dc} = 0/3V$ اندازه‌گیری شد که نتایج در نمودارهای 4-2 و 4-3 ارائه شده است.

نمودار 4-2- اندازه‌گیری جریان برای $E_{dc} = 0/1V$ در دو غلظت 10 mM و 1 mM الکتروولت



نمودار 4-3- اندازه‌گیری جریان برای $E_{dc} = 0/3V$ در دو غلظت 10 mM و 1 mM الکتروولت

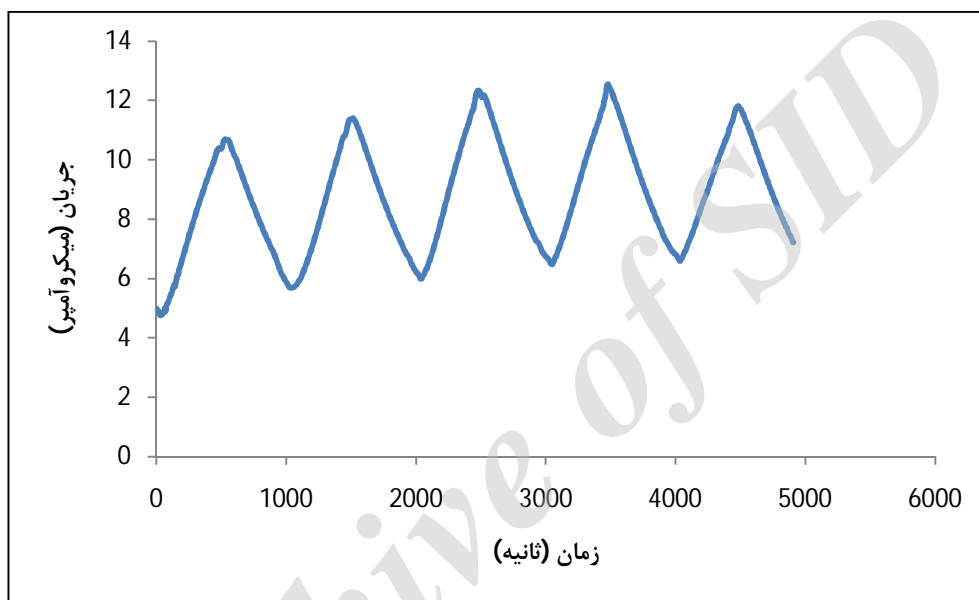


3-4-4- آزمون عملکردی حسگر بدون خروج گاز از محفظه

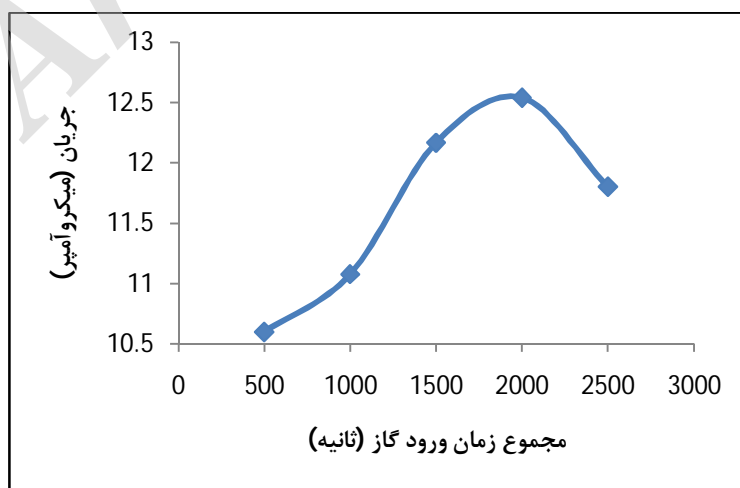
برای این آزمون ابتدا شیر سوزنی بعد از محفظه بسته شد و جریان گاز به خارج از محفظه وجود نداشت. حسگر شماره 1 مورد استفاده قرار گرفته و همچنین $0.2 \text{ V} = E_{dc}$ و غلظت الکترولیت (2/75 pH) 1 mM انتخاب گردید.

گاز H₂S با دبی 10 sccm در فواصل زمانی 0-500 ثانیه، 1000-1500 ثانیه، 2000-2500 ثانیه، 3000-3500 ثانیه و 4000-4500 ثانیه وارد محفظه شد و در سایر فواصل زمانی جریان گاز قطع بود. پس از ورود مکرر گاز، فشار داخل محفظه به حدود 0/2 bar رسید.

نمودار 4-4- میزان جریان برای حسگر شماره 1 بدون خروج گاز از محفظه در شرایط قطع و وصل متوالی گاز



نمودار 4-5- جریان ماکزیمم برای حسگر شماره 1 بدون خروج گاز از محفظه بر حسب مجموع زمان ورود گاز



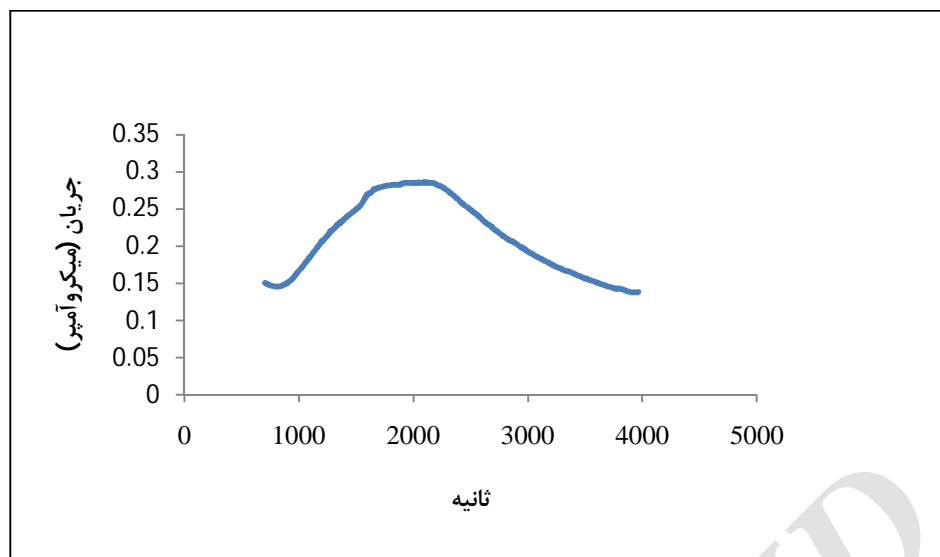
مشاهده می‌شود که در نمودار 4-5 تا مدتی با افزایش مجموع زمان ورود گاز، قله جریان افزایش می‌یابد ولی پس از مدتی کاهش دیده می‌شود. از آنجایی که معمولاً اکسیژن یکی از اجزای اصلی واکنش با گاز است و اگر اکسیژن ذخیره شده در الکتروود کمکی قطع شود جریان نمی‌تواند ادامه یابد وجود اکسیژن کافی مهم است. کپسول H₂S موجود فاقد اکسیژن است و انتظار می‌رود که پس از گذشت مدتی و طولانی شدن آزمایش در غلظت نه چندان پایین، نتیجه کمبود اکسیژن آشکار شود. چنین به نظر می‌رسد که افت منحنی در نمودار 4-5 ممکن است به کمبود اکسیژن مربوط باشد.

4-4- آزمایش در شرایط دینامیک

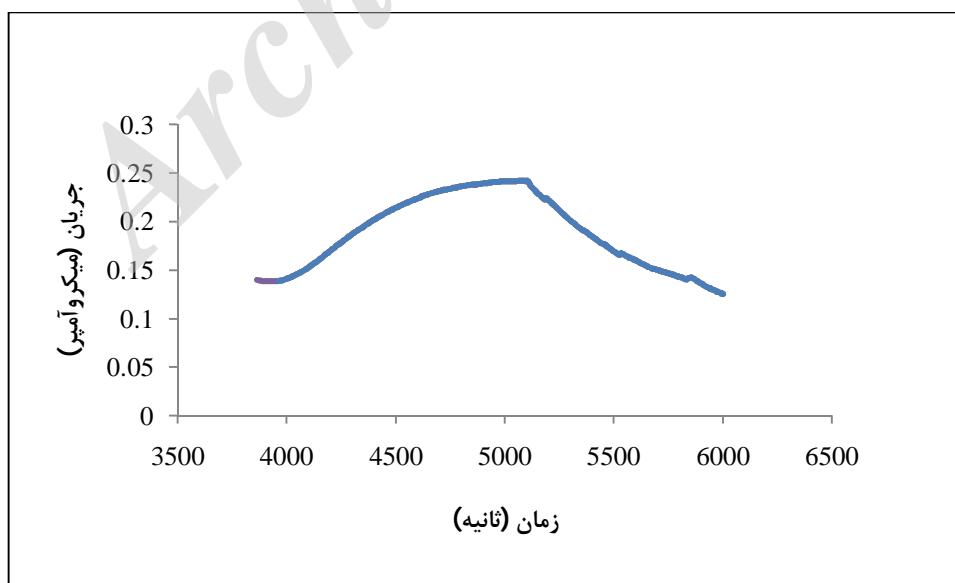
با باز گذاشتن شیر سوزنی بعد از محفظه، جریان گاز ورودی به بیرون از آن برقرار می‌شود و شرایط دینامیک برقرار می‌گردد. لازم به ذکر است در این آزمایش‌ها از پمپ استفاده نشد چرا که در طی آزمون‌ها مشاهده شد که وجود پمپ موجب بروز افت و خیز و نهایتاً اختلال در نتایج می‌گردد.

4-4-1- آشکارسازی H₂S با حسگر شماره 1

در این آزمایش، حسگر شماره 1 که در آن الکتروود شناساگر، مرجع و کمکی از جنس نوار تفلن دارای پوشش طلا می‌باشد مورد استفاده قرار گرفته و همچنین $0.2 \text{ V} = E_{dc}$ و غلظت الکترولیت (2/75 pH) 1 mM انتخاب شده است. در این آزمایش ابتدا صرفاً گاز نیتروژن با دبی 100 sccm وارد گردید و سپس گاز H₂S با دبی 2 sccm وارد شد (غلظت گاز H₂S ورودی به محفظه در این حالت برابر 9/8 ppm). پس از رسیدن جریان به حالت اشباع، جریان گاز H₂S قطع شد و صرفاً نیتروژن به منظور شستشو با دبی 100 sccm وارد شد. منحنی حاصل در نمودار 4-6 نشان داده شده است.

نمودار 4-6- پاسخ حسگر شماره 1 به H_2S با غلظت 9/8 ppm، شستشو با نیتروژن با دبی 100 sccm

با بررسی نمودار 4-6 مشاهده می‌شود که زمان پاسخ در نمودار فوق 924 ثانیه و زمان بازیابی 1506 ثانیه می‌باشد. زمان پاسخ به صورت زمان لازم برای رسیدن به 90 درصد جریان ماکزیمم و زمان بازیابی یا برگشت پذیری، زمان لازم برای افت 90 درصدی جریان محاسبه شده است. تفاوت جریان ماکزیمم از جریان اولیه نیز 0/135 میکروآمپر است. آزمایش مجدداً پس از حدود 1800 ثانیه شستشو با نیتروژن با دبی 100 sccm تکرار شد و مجدداً گاز H_2S با دبی 2 sccm وارد شد و پس از رسیدن جریان به حالت اشباع، جریان گاز H_2S قطع شد ولی این بار نیتروژن با دبی 500 sccm وارد شد. منحنی حاصل در نمودار 4-7 نشان داده شده است.

نمودار 4-7- پاسخ حسگر شماره 1 به H_2S با غلظت 9/8 ppm (تکرار)، شستشو با نیتروژن با دبی 500 sccm

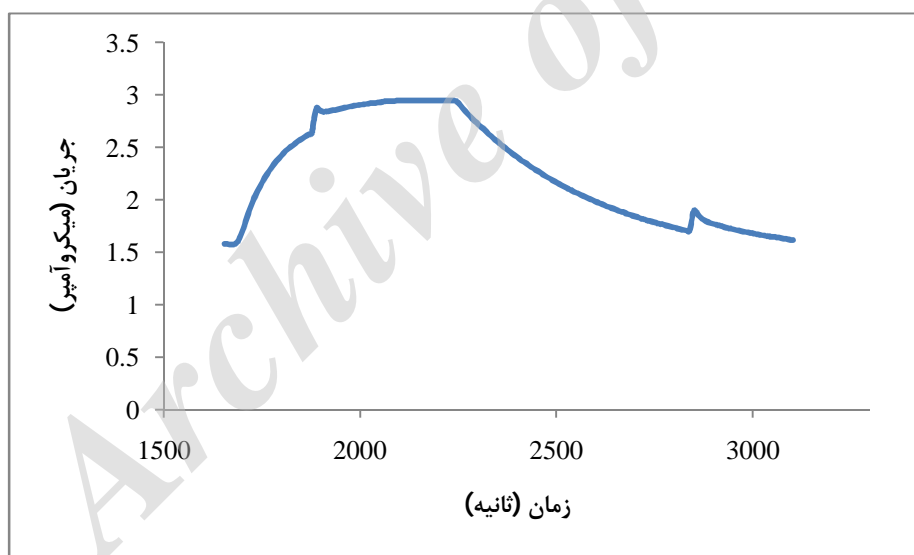
در نمودار 4-7 مشاهده می‌شود در حالتی که شستشو با دبی بیشتری از گاز نیتروژن صورت گرفت افت جریان پس از قطع گاز H₂S سریعتر است. در این نمودار زمان پاسخ 744 ثانیه و زمان بازیابی 612 ثانیه می‌باشد. اختلاف جریان ماکزیمم نسبت به جریان اولیه نیز 0/104 میکروآمپر است.

2-4-4-4- آشکارسازی H₂S با حسگر شماره 2

در این آزمایش حسگر شماره 2 که در آن الکتروود شناساگر از جنس غشای آب‌گریز PTFE و الکترودهای مرجع و کمکی از جنس نوار تفلن دارای پوشش طلا می‌باشد مورد استفاده قرار گرفته و همچنین $V=E_{dc}=0.2$ و غلظت الکترولیت (pH 2/75) 1 mM انتخاب شده است.

در ابتدا صرفاً گاز نیتروژن با دبی 450 sccm وارد گردید و سپس گاز H₂S با دبی 9 sccm وارد شد (غلظت گاز H₂S ورودی به محفظه در این حالت برابر 9/8 ppm). بلافاصله افزایش مشاهده شد پس از رسیدن جریان به حالت اشباع، جریان گاز H₂S قطع شد و صرفاً نیتروژن با دبی 450 sccm جهت شستشو وارد شد. بلافاصله افت مشاهده گردید. منحنی حاصل در نمودار 4-8 نشان داده شده است.

نمودار 4-8- پاسخ حسگر شماره 2 به H₂S با غلظت 9/8 ppm، شستشو با نیتروژن با دبی 450 sccm



در این نمودار زمان پاسخ 222 ثانیه و زمان بازیابی 690 ثانیه می‌باشد. تفاوت جریان ماکزیمم از جریان اولیه نیز 1/358 میکروآمپر است. این آزمایش برای همین غلظت، دوبار دیگر تکرار شد.

در مرحله بعد گاز نیتروژن با دبی 450 sccm و گاز H₂S با دبی 4/4 sccm وارد شد (غلظت گاز H₂S ورودی به محفظه در این حالت برابر 4/84 ppm). بلافاصله افزایش مشاهده شد پس از رسیدن جریان به حالت اشباع، جریان گاز H₂S قطع و صرفاً نیتروژن با دبی 450 sccm جهت شستشو وارد شد.

سپس گاز نیتروژن با دبی 450 sccm و گاز H₂S با دبی 2/6 sccm وارد شد (غلظت گاز H₂S ورودی به محفظه در این حالت تقریباً برابر 2/87 ppm). پس از رسیدن جریان به حالت اشباع، جریان گاز H₂S قطع و صرفاً نیتروژن با دبی 450 sccm جهت شستشو وارد شد.

در آخرین مرحله، گاز نیتروژن با دبی 450 sccm و گاز H₂S با دبی 6 sccm وارد شد (غلظت گاز H₂S ورودی به محفظه در این حالت برابر 6/58 ppm). بلافاصله افزایش مشاهده شد و پس از رسیدن جریان به حالت اشباع، جریان گاز H₂S قطع و صرفاً نیتروژن با دبی 450 sccm جهت شستشو وارد گردید. نتایج این آزمونها در جدول 4-9 ارائه شده است.

جدول 4-9- پاسخ حسگر شماره 2 به H₂S، شستشو با نیتروژن با دبی 450 sccm

غلظت (ppm)	ارتفاع قله (میکروآمپر)	زمان پاسخ (ثانیه)	زمان بازیابی (ثانیه)
9/8 (تکرار اول)	1/358	222	690
9/8 (تکرار دوم)	1/095	258	570
9/8 (تکرار سوم)	1/009	354	708
6/58	0/667	408	426
4/84	0/659	216	1 ⁻
2/87	0/328	198	390

در مقایسه با نتایج بند 4-4-1 مشاهده می‌شود که هنگامی که در الکتروُد شناساگر به جای نوار تفلن از غشای آب‌گریز PTFE استفاده شود زمان پاسخ در اولین تکرار از 924 ثانیه به 222 ثانیه کاهش می‌یابد که بسیار مهم است. همچنین دیده می‌شود که زمان بازیابی کاملاً به دبی گاز نیتروژن جهت شستشو وابسته است. در دومین آزمایش بند 4-4-1 که برای غلظت 9/8 ppm دبی نیتروژن هنگام شستشو 500 sccm بود زمان بازیابی 612 ثانیه و در اولین آزمایش بند 4-4-2 که نتایج آن برای غلظت 9/8 ppm در جدول 4-9 ارائه شده است و دبی نیتروژن جهت شستشو 450 sccm است زمان بازیابی 690 ثانیه است.

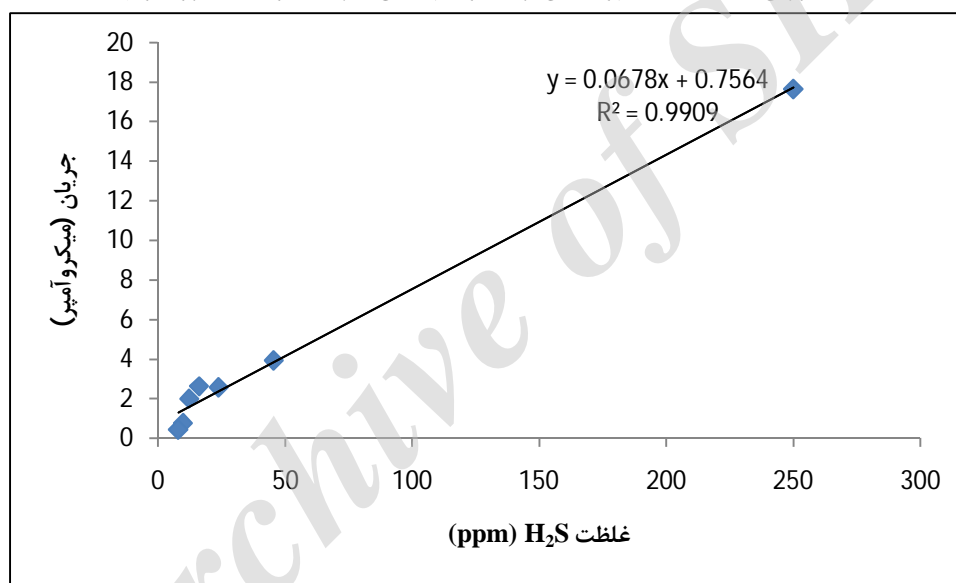
¹ آزمایش قبل از آنکه زمان بازیابی قابل محاسبه باشد قطع شده است.

3-4-4- آشکارسازی H₂S با حسگر شماره 3

در این آزمایش حسگر شماره 3 که در آن الکتروود شناساگر از جنس غشای آب‌گریز PTFE پوشش داده شده با اکسید روتنیوم، پلاتین، گرافیت و الکتروودهای مرجع و کمکی به ترتیب از جنس نوار نفلن و غشای PTFE دارای پوشش طلا می‌باشد مورد استفاده قرار گرفته و همچنین $V = E_{dc} = 0.2$ و غلظت الکتروولیت 1 mM (2/75 pH) انتخاب شده است.

در نمودار 4-9 محدوده خطی عملکرد حسگر شماره 3 نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود در این آزمایش محدوده خطی وسیع است و از حدود 7/87 ppm تا 250 ppm را دربر می‌گیرد. همچنین کمترین غلظت آشکارسازی شده سولفید هیدروژن 7/87 ppm است. هنگامی که غلظت گاز H₂S ورودی به محفظه برابر 5/93 ppm گردید به دلیل نویزی بودن سیستم جواب مناسبی مشاهده نگردد.

نمودار 4-9- محدوده خطی حسگر با الکتروود شناساگر غشای PTFE با اندازه سوراخ 0/45 μm با پوششی از مخلوط پلاتین، گرافیت و اکسید روتنیوم



در این آزمایش برای غلظت 9/8 ppm، زمان پاسخ 420 ثانیه و زمان بازیابی هنگام شستشو با نیتروژن با دبی 500 sccm برابر 384 ثانیه بود.

4-4-4- آشکارسازی H₂S با حسگر شماره 5

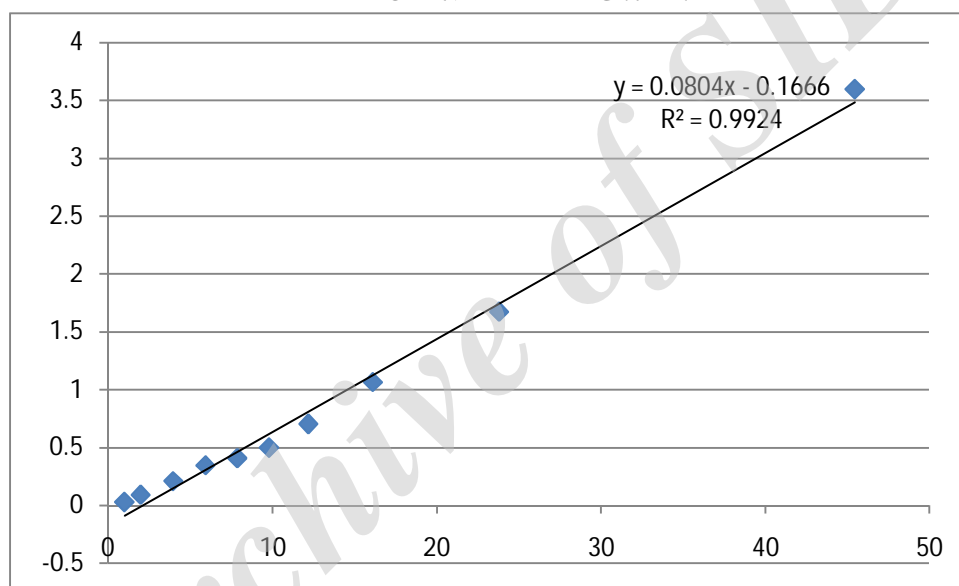
در این آزمایش حسگر شماره 5 که در آن الکتروود شناساگر و کمکی از جنس غشای آب‌گریز PTFE و الکتروود مرجع از جنس نوار تفلن و همگی دارای پوشش طلا می‌باشد مورد استفاده قرار گرفته و همچنین $V=E_{dc}=0.05$ و غلظت الکتروولیت 1 mM (2/75 pH) انتخاب گردید.

در این حسگر صرفاً به این علت در الکتروود کمکی نیز از غشا استفاده شد که به دلیل پوشش نگهدارنده غشا، استفاده از آن راحت‌تر از نوار تفلن است و هنگام کار با آن دچار چین خوردگی نمی‌گردد.

در نمودار 4-10 پاسخ حسگر شماره 5 از حدود 1 ppm تا 45/45 ppm نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود در این محدوده، پاسخ حسگر خطی است. همچنین کمترین غلظت آشکارسازی شده سولفید هیدروژن 1 ppm است.

نمودار 4-10- محدوده خطی حسگر شماره 5 دارای الکتروود شناساگر غشای PTFE با

اندازه سوراخ $0/45\ \mu\text{m}$ با پوشش 60 nm طلا



همین حسگر در روز بعد مورد آزمایش قرار گرفت و میزان پاسخ آن برای غلظت 9/8 ppm در جدول زیر ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در این غلظت افت جریان زیاد نیست و پایداری نسبتاً قابل قبولی وجود دارد.

جدول 4-10- نتایج تکرار آزمایش به وسیله حسگر شماره 5 برای غلظت 9/8 ppm و $E_{dc}=0/05$

جریان قله (میکروآمپر)	آزمایش
0/499	تکرار اول (روز اول)
0/46	تکرار دوم (روز دوم)
0/44	تکرار سوم (روز دوم)

در روز اول، زمان پاسخ حسگر شماره 5 برای غلظت 9/8 ppm برابر 336 ثانیه و زمان بازیابی آن هنگام شستشو با نیتروژن با دبی 500 sccm برابر 264 ثانیه و ارتفاع قله نیز 0/499 میکروآمپر است. همانگونه که انتظار می‌رود در غلظت 9/8 ppm، زمان پاسخ حسگر شماره 5 در مقایسه با حسگر شماره 2¹ که زمان پاسخ آن برابر 222 ثانیه بود افزایش یافته است چرا که درپوش حسگر شماره 2 دارای 4 روزنه هر یک به قطر 8/3 mm و درپوش حسگر شماره 5 دارای 1 روزنه به قطر 4/2 mm می‌باشد. لازم به ذکر است که الکتروود شناساگر هر دو حسگر از غشای آب‌گریز PTFE با پوشش طلا تشکیل شده است. برای حسگر شماره 2 ارتفاع قله نیز 1/358 میکروآمپر بود که در مقایسه با مقدار 0/499 میکروآمپری حسگر شماره 5 با توجه به اندازه روزنه‌های درپوش‌ها، مورد انتظار است.

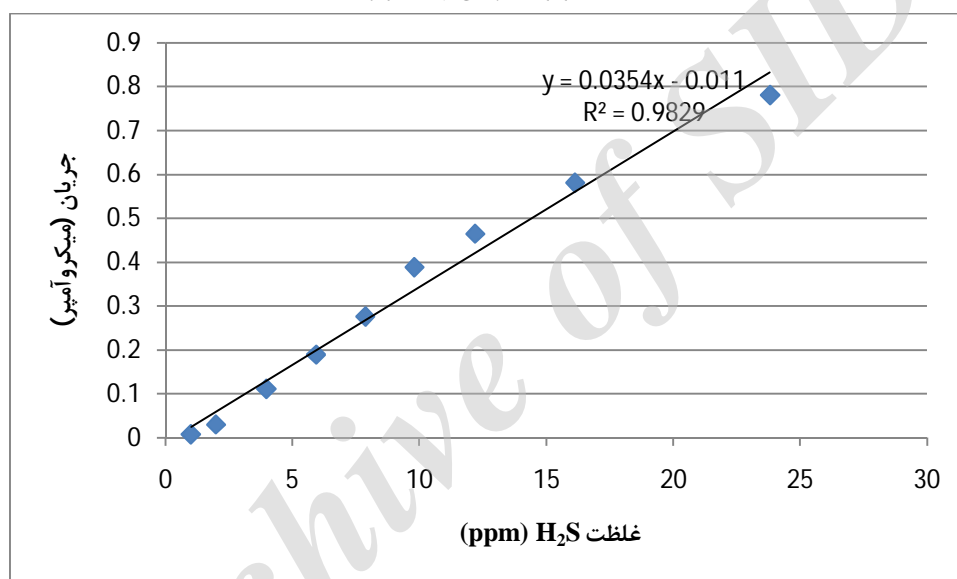
¹ مقادیر مربوط به اولین آزمایش است.

4-4-5- آشکارسازی H₂S با حسگر شماره 6

در این آزمایش حسگر شماره 6 که در آن الکتروود شناساگر و کمکی از جنس غشای آب‌گریز PTFE با پوشش طلا و اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره و الکتروود مرجع از جنس نوار تفلن دارای پوشش طلا می‌باشد مورد استفاده قرار گرفته و همچنین $E_{dc} = 0.05 \text{ V}$ و غلظت الکتروولیت (2/75 pH) 1 mM انتخاب شده است.

در نمودار 4-11 پاسخ حسگر شماره 6 از حدود 1 ppm تا 23/81 ppm نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود در این محدوده، پاسخ حسگر تقریباً خطی است. همچنین کمترین غلظت آشکارسازی شده سولفید هیدروژن 1 ppm است. همچنین غلظت 45/45 ppm نیز مورد آزمون قرار گرفت ولی در محدوده خطی قرار نداشت. به این ترتیب مشاهده می‌شود محدوده خطی این حسگر وسیع نیست.

نمودار 4-11- محدوده خطی حسگر با الکتروود شناساگر و کمکی ساخته شده از غشای PTFE با اندازه سوراخ $0/45 \mu\text{m}$ با پوشش 60 nm طلا و اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره



این حسگر در معرض گاز مونوکسید کربن با دبی 100 sccm از کپسول با غلظت 250 ppm و همچنین 500 sccm گاز نیتروژن قرار گرفت و پاسخی به غلظت 41/66 ppm گاز مونوکسید کربن مشاهده نگردید. میزان پاسخ این حسگر برای غلظت 9/8 ppm و $E_{dc} = 0/2$ برای چندین تکرار پشت سر هم در جدول 4-11 ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در این غلظت افت جریان زیاد است و پایداری نسبتاً قابل قبولی وجود ندارد.

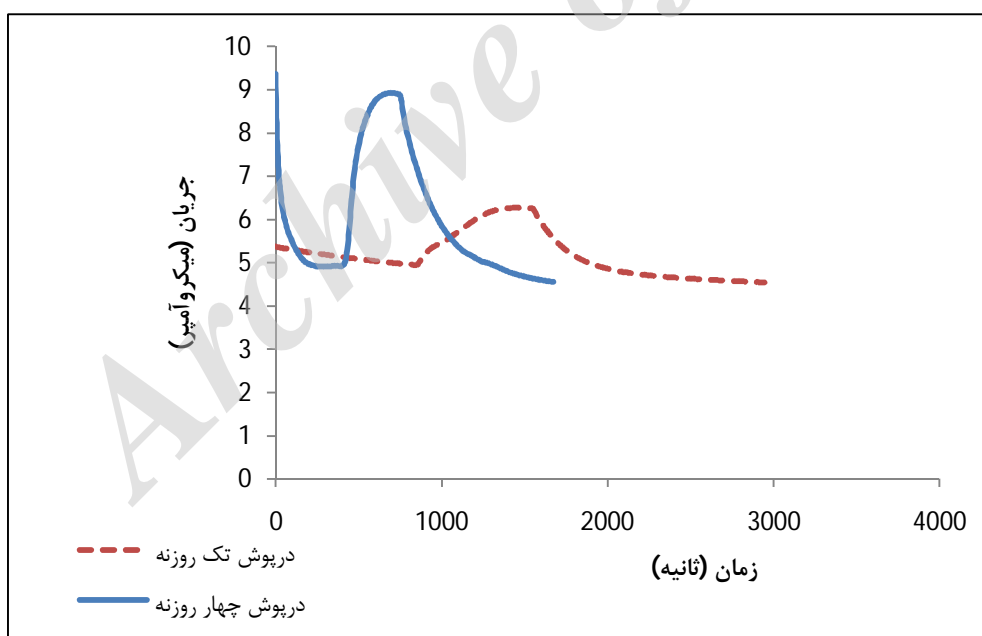
جدول 11-4- نتایج تکرار آزمایش به وسیله حسگر شماره 6 برای غلظت 9/8 ppm و Edc=0/2

جریان قله (میکروآمپر)	آزمایش
11/15	تکرار اول
9/39	تکرار دوم
7/90	تکرار سوم
6/68	تکرار چهارم

این کاهش پایداری می‌تواند بر محدوده خطی حسگر اثرگذار باشد و علاوه بر کاهش اطمینان، موجب کاهش محدوده خطی نیز شود. در آزمایش‌هایی که قبل از برپایی سامانه حسگری به طور کیفی روی الکتروود چایی انجام شده بود نیز چنین پدیده‌ای مشاهده گردید که نتایج آن در بخش 6-4-4 ارائه می‌گردد.

به وسیله حسگری که الکترودهای کار و کمکی آن به وسیله نانولوله کربنی اصلاح شده است اثر تغییر روزنه‌های درپوش با دو حسگر شماره 6 و 7 در دو آزمون متوالی مشاهده گردید. نمودار 12-4 این اثر را برای غلظت 9/8 ppm و Edc=0/2 نشان می‌دهد. حسگر شماره 6 دارای درپوش تک‌روزنه با قطر 4/2 mm و حسگر شماره 7 دارای درپوش 4 روزنه هریک به قطر 8/3 mm است. البته لازم به ذکر است به دلیل عدم پایداری پاسخ این حسگر که به آن اشاره گردید این نمودار صرفاً از نظر تفاوت کیفی قابل اتکا است.

نمودار 12-4- اثر تغییر روزنه‌های درپوش در حسگرهای شماره 6 و 7



6-4-4- حسگری به وسیله الکتروود چایی

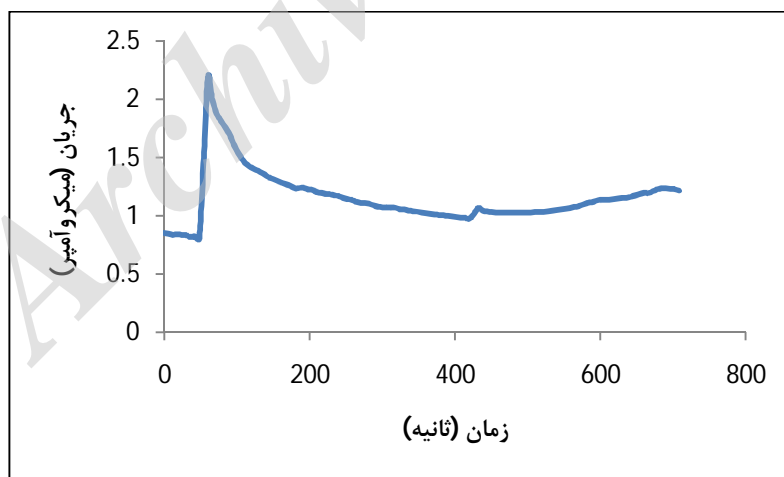
در این آزمایش اندازه‌گیری‌های کروئوآمپرومتری به صورت کیفی و نه قابل اتکا از نظر کمی در محفظه پلاستیکی (23 cm × 23 cm × 6 cm) درزبندی شده با خمیر و همچنین کپسول H_2S خالص انجام شد و اندازه‌گیری دقیقی روی غلظت گاز داخل محفظه انجام نشد چرا که در آن مقطع زمانی MFCها تهیه نشده و سامانه حسگری برپا نگردیده بود. ولی قدر مسلم با توجه به ابعاد محفظه و خلوص گاز ورودی به آن، غلظت گاز بسیار بالا بود.

الکتروود چایی¹ (شناساگر: طلا، کمکی: کربن، مرجع: نقره) مورد استفاده قرار گرفت و روی الکتروود کار آن سوسپانسیون نانولوله کربنی چنددیواره و DMF چکانده و خشک شد. الکتروود چایی در تماس با پنبه آغشته به الکتروولیت اسید سولفوریک 1mM قرار گرفت و سپس در داخل محفظه در تماس با گاز قرار داده شد.

در این آزمایش چندین بار گازدهی و قطع گاز انجام شد ولی فقط قله‌ای متناظر اولین گازدهی مشاهده گردید و در دفعات بعدی قله قابل تشخیصی مشاهده نشد و صرفاً پس از مدتی، افزایشی با شیب ملایم مشاهده گردید در حالیکه وقتی الکتروود چایی بدون نانولوله کربنی مورد آزمایش قرار گرفت با هر بار گازدهی قله‌ای مشاهده شد. همچنین دیده شد که در حالت الکتروود اصلاح شده با نانولوله کربنی، ارتفاع قله چندین برابر آزمایش روی الکتروود چایی بدون نانولوله کربنی است یعنی اصلاح با نانولوله جریان را چندین برابر افزایش می‌دهد.

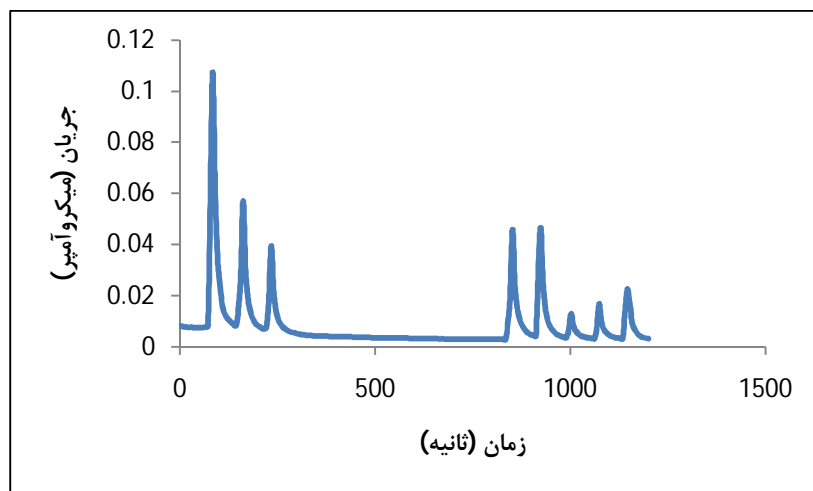
به علاوه هنگام استفاده از نانولوله پس از قطع گاز، افت جریان کندتر از آزمایش روی الکتروود چایی بدون نانولوله کربنی صورت می‌گیرد و پهنای منحنی بیشتر است. نتایج آزمایش روی الکتروود چایی اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره و الکتروود چایی اصلاح نشده به ترتیب در نمودارهای 4-13 و 4-14 نشان داده شده است.

نمودار 4-13- حسگری H_2S توسط الکتروود چایی اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره



¹ - محصول شرکت ایتال سنس

نمودار 4-14- حسگری گاز توسط الکتروود چایی بدون نانولوله کربنی



4-4-7- انتخابگری

به دلیل محدودیت‌های مالی، صرفاً گاز مونوکسید کربن برای اندازه‌گیری میزان پاسخ این حسگر به گازی غیر از سولفید هیدروژن انتخاب شد.

همانگونه که در بخش 4-4-5 گفته شد حسگر شماره 6 که دارای الکتروود شناساگر و کمکی ساخته شده از غشای PTFE با اندازه سوراخ $0/45 \mu m$ با پوشش 60 nm طلا به روش کندوپاش و اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره است در معرض گاز مونوکسید کربن با دبی 100 sccm از کپسول با غلظت 250 ppm و همچنین 500 sccm گاز نیتروژن قرار گرفت و پاسخی به غلظت $41/66 \text{ ppm}$ گاز مونوکسید کربن مشاهده نگردید.

همچنین حسگر شماره 4 با الکتروود شناساگر و کمکی ساخته شده از غشای PTFE با اندازه سوراخ $0/45 \mu m$ با پوشش 60 nm طلا به روش کندوپاش و همچنین الکتروود مرجع ساخته شده از نوار تفلن با پوشش 60 nm طلا با الکتروولیت 1 mM اسید سولفوریک و با استفاده از درپوش چهار روزه تحت اثر گاز مونوکسید کربن قرار گرفت و تحت شرایط ارائه شده در جدول 4-12 پاسخ قابل اعتنایی مشاهده نگردید.

جدول 12-4- شرایط اندازه‌گیری پاسخ حسگر شماره 4 به گاز CO

Edc (V)	غلظت CO (ppm)
0/2	9/62
0/2	41/67
0/2	125
0/2	250
0/05	250

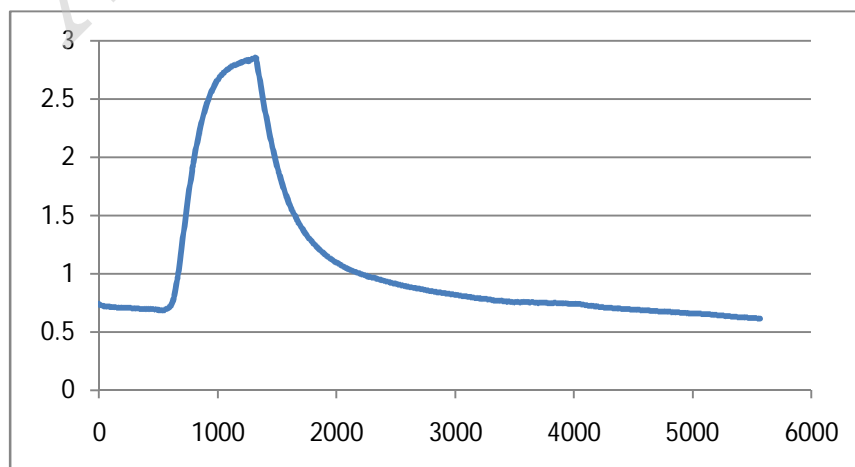
همچنین در شرایط مسدود شدن خروجی محفظه با بستن شیر سوزنی بعد از آن و صرفاً ورود مونوکسید کربن 250 ppm و افزایش فشار تا 0/5 bar آزمایشی صورت گرفت و همچنان پاسخ قابل اعتنایی مشاهده نشد.

قابل ذکر است در این آزمایش در بین اندازه‌گیری‌های مربوط به CO به منظور اطمینان از صحت عملکرد حسگر چندین آزمون روی H₂S انجام شد که نتایج آن در جدول 13-4 ارائه شده است.

جدول 13-4- پاسخ حسگر شماره 4 به گاز H₂S

جریان (میکروآمپر)	Edc (V)	غلظت H ₂ S (ppm)
2/16	0/2	0/998
0/53	0/05	0/799
0/37	0/05	0/599
0/27	0/05	0/4

نمودار 15-4 مربوط به آزمایشی است که در $E_{dc} = 0/2 \text{ V}$ در ابتدا قله مربوط به 0/998 ppm سولفید هیدروژن اندازه‌گیری شد و سپس بعد از افت قله، حسگر در معرض مونوکسید کربن 250 ppm قرار داده شد و پاسخ قابل اعتنایی مشاهده نشد و به منظور اطمینان بیشتر، 650 ثانیه آخر آزمایش شیر سوزنی بعد از محفظه بسته شد ولی ورود گاز مونوکسید کربن ادامه داشت و همچنان پاسخ درخوری مشاهده نشد.

نمودار 15-4- مقایسه پاسخ حسگر شماره 4 به H₂S و CO

فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری

فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری

1-5- بحث

در این طرح گاز سولفید هیدروژن به وسیله هفت نمونه حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده آشکارسازی شد و خصوصیات آنها نظیر زمان پاسخ، محدوده خطی، زمان بازیابی و کمترین حد آشکارسازی تعیین گردید. آزمون‌های مربوطه با کمک سامانه‌ای که طراحی و ساخته شد انجام پذیرفت. ساخت این سامانه که دارای قابلیت کنترل دقیق غلظت گاز در شرایط دینامیک است بخش مهمی از این طرح می‌باشد که امکان ارزیابی انواع حسگرهای گازی و یا ارزیابی عملکرد حذف‌کننده‌های گازه‌ای سمی را در آینده فراهم می‌کند.

حسگرهای الکتروشیمیایی ساده، کم‌هزینه، نسبتاً گزینش‌پذیر و دارای حساسیت نسبتاً بالا هستند. از این رو این حسگرها به ابزارهای قدرتمندی در حوزه‌های مختلف از جمله غذا، محیط زیست، تشخیص بیماری‌ها، بررسی و نظارت‌های پزشکی و امنیتی تبدیل شده‌اند.

در ساخت الکترودهای حسگرها که مشخصات آنها به تفصیل در فصل 4 ارائه شده است از نوار تفلن لایه‌نشانی شده با طلا، غشاء PTFE با اندازه سوراخ 0/45 میکرومتر لایه‌نشانی شده با طلا و همچنین همین الکترودهای اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره و همچنین غشاء PTFE با اندازه سوراخ 0/45 میکرومتر دارای پوششی از اکسید روتنیوم، پلاتین و گرافیت استفاده شد. سپس بعد از شناسایی ناحیه تخت جریان محدود شده به نفوذ که متناظر ناحیه‌ای است که جریان صرفاً به وسیله شار نفوذی یا انتقال جرم گاز الکترواکتیو به الکترودها، کنترل می‌شود آزمایش‌ها انجام پذیرفتند.

در این آزمایش‌ها مشاهده شد که در شرایط مشابه در غلظت 9/8 ppm، استفاده از غشاء PTFE با اندازه سوراخ 0/45 میکرومتر دارای پوشش طلا به جای نوار تفلن برای الکترودها، موجب گردید که زمان پاسخ از 924 ثانیه به 222 ثانیه کاهش یابد یعنی حدود 76 درصد پاسخ حسگر سریعتر شود. در صورتی که از غشاهایی با اندازه سوراخ بزرگتر استفاده شود امکان کاهش هر چه بیشتر زمان پاسخ و دستیابی به حسگرهای سریعتر مقدور خواهد بود. همچنین میزان جریان ماکزیمم از 0/135 میکروآمپر در حالت استفاده از نوار تفلن به 1/358 میکروآمپر در حالت استفاده از غشاء افزایش یافت و این موضوع می‌تواند کمترین حد آشکارسازی را به سوی غلظت‌های پایین‌تر سوق دهد.

هنگامی که الکترودها شناساگر از غشای آب‌گریز PTFE پوشش داده شده با اکسید روتنیوم، پلاتین و گرافیت ساخته شد محدوده خطی وسیعی مشاهده گردید که از حدود 7/87 ppm تا 250 ppm را در بر گرفت. همچنین در غلظت 9/8 ppm، زمان پاسخ 420 ثانیه بود.

اثر استفاده از نانولوله کربنی چنددیواره به منظور اصلاح الکترودها بررسی گردید و مشاهده شد در شرایط مشابهی که به تفصیل در فصل 4 ارائه شده است استفاده از نانولوله باعث کاهش محدوده خطی و کاهش پایداری حسگر می‌شود. همچنین قابل ذکر است که حسگرها هنگامی که در معرض گاز مونوکسید کربن قرار داده شدند پاسخ قابل مشاهده و اعتنایی از خود نشان ندادند و این موضوع از جهت انتخابگری حسگر، مطلوب می‌باشد.

در تمام آزمایش‌ها دیده می‌شود که زمان بازیابی حسگر کاملاً به دبی گاز نیتروژن جهت شستشو وابسته است. در تجهیزات موجود بیشترین محدوده کارکرد کنترل کننده جرمی جریان مربوط به گاز نیتروژن، 500 sccm است. بنابر این بدیهی است که زمان‌های بازیابی ارائه شده در فصل 4 در صورت شستشوی سریعتر قابل کاهش هستند.

2-5- نتیجه گیری کلی

از آنچه ذکر شد به نظر می‌رسد که استفاده از غشای PTFE آبگریز با اندازه سوراخ بیش از یک یا دو میکرومتر با پوشش مناسبی از اکسید روتنیوم، پلاتین و گرافیت بهترین گزینه برای ساخت حسگر می‌باشد که بتواند هم محدوده خطی مناسب و هم زمان پاسخ به اندازه کافی سریع را به همراه داشته باشد.

همچنین استفاده از نانولوله کربنی چنددیواره برای اصلاح الکترودها به تنهایی نمی‌تواند به ساخت حسگری کارا تر برای آشکارسازی گاز سولفید هیدروژن منجر شود.

3-5- پیشنهادها

هدف از انجام این طرح صرفاً ساخت یک نمونه آزمایشگاهی حسگر بود که پس از طراحی و برپایی سامانه حسگری انجام پذیرفت. اما به منظور دستیابی به حسگری که مشخصات مناسب یک حسگر تجاری را داشته باشد لازم است که عملیات و آزمون‌های گسترده‌تری انجام پذیرد. به طور مثال غشاهایی با اندازه سوراخ‌های متفاوت مورد آزمون قرار گیرد، مواد متعددی برای ساخت الکترودها به‌طور تجربی بررسی شود، برای اصلاح الکترودها از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده متنوع و مایعات یونی گوناگون استفاده شود، طراحی‌های مختلف محفظه حسگر به منظور افزایش پایداری مورد آزمون قرار گیرد، انتخابگری نسبت به چندین گاز دیگر بررسی شود و سایر موارد مشابه. انجام چنین کارهای تکمیلی در حدود توان مالی این طرح مقدور نبود و در این راستا پیشنهاد می‌شود در ادامه راه امکان انجام موارد فوق‌الذکر فراهم گردد.

4-5- توجه فنی و اقتصادی برای توسعه پژوهش

با توجه به بررسی‌های انجام شده، شرکت‌های سازنده حسگر سولفید هیدروژن در ایران صرفاً قسمت‌های الکترونیکی آن را ساخته و سلول الکتروشیمیایی را که عملیات حسگری انجام می‌دهد از خارج وارد می‌کنند. بنابر این ساخت سلول الکتروشیمیایی می‌تواند هم در جهت خودکفایی و بومی‌سازی دانش فنی و هم در جهت درآمدزایی اثرگذار باشد. اساساً این طرح پس از چنین احساس نیازی تعریف شد. همچنین دیده شد که این شرکت‌ها نیازمندی صنایع داخلی از جمله صنعت نفت را به حسگر سولفید هیدروژن تأمین می‌کنند و سالانه تعداد قابل توجهی از این حسگرها را به فروش می‌رسانند. از طرف دیگر

هر سلول الکتروشیمیایی برخلاف قسمت الکترونیکی آن بسته به میزان استفاده، طول عمر محدودی داشته و یک کالای مصرفی شمرده می‌شود. همین موضوع نقطه قوتی از نظر اقتصادی به حساب می‌آید.

Archive of SID

منابع

- [1] پایگاه اطلاع رسانی گوگرد- شرکت ملی گاز ایران
- [2] The Condensed Chemical Dictionary
- [3] Xiao Liu, Sitian Cheng, Hong Liu, Sha Hu, Daqiang Zhang and Huansheng Ning, " A Survey on Gas Sensing Technology", *Sensors* **2012**, 12, 9635-9665
- [4] Sudhir Kumar Pandey, Ki-Hyun Kim, Kea-Tiong Tang, " A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide", *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 32, 2012
- [5] Gemma Aragay, Arben Merkoci, "Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals", *Electrochimica Acta* 84 (2012) 49-61
- [6] گلابی، سید مهدی (1389)، مقدمه ای بر الکتروشیمی تجزیه: اصول و کاربردها، تبریز
- [7] www.intlsensor.com/pdf/electrochemical.pdf- Chapter 2- Electrochemical Sensors
- [8] Alphasense Application Note AAN 104 ,How Electrochemical Gas Sensors Work- © Alphasense Ltd Page 1 of 4 Issue 12
- [9] CiTiceLs®Toxic Gas Sensor Operating Instructions
- [10] John R. Saffell , Richard Smith, Darryl H. Dawson , patent:US7651597 B2
- [11] John Chapples , patent: EP2226627A1
- [12] Gerald L. Anderson , David M. Hadden, *Electrochemical Sensors [Toxic gases & oxygen]*, Avocet Press Inc in 1999(Delphian manufacture)
- [13] www.thermofisher.com.au ,Robert E. Henderson- BW Technologies, Using Electrochemical Sensors for toxic gas measurement.
- [14] Alphasense Application Note AAN 111-02,modeling amperometric electrochemical gas sensor, © Alphasense Limited Page 1 of 3 Dec 2013
- [15] Alphasense Application Note AAN 106,humidity extremes: drying out and water absorption, © Alphasense Ltd Page 4 of 7 Issue 12
- [16] Xueji Zhang , David Kraus, patent: PCT/US2005/036526
- [17] Harshad Tataria , Alan A. Schneider ,patent: US4169779 A
- [18] راضی آستارایی، ف: " ساخت و مشخصه یابی حسگرهای گاز متانول و هیدروژن بر پایه سیلیکون متخلخل"، دکترا، دانشگاه صنعتی شریف، 1389
- [19] شهاب برون، فتح ... فیاض پور، " شکل های مختلف نانولوله های کربنی " ماهنامه فناوری نانو سال هشتم مهر 1388
- [20] S.W. Roh, W. J. Buttner, J. R. Stetter "Carbon Nanotube Modified Gold (Au) Electrode for Anodic Oxidation of H_2S ", *chemical and biological sensors and analytical methods,electrochemical society proceedings volume 08-2004*,133

Abstract:

Today, the different types of sensors are The serious needs of societies such as a variety of gas sensors. There are several methods for the detection of gases that these methods Still require development and modernization Because of increased sensitivity, reduced response time, better repeatability, better selectivity and lower prices are still under consideration. H_2S is one of gases that is highly regarded because of its toxicity and its creation in natural processes and various industries. In this project experimental sample of H_2S electrochemical gas sensor was fabricated and specification of the sensor was examined. For this purpose a system was designed to expose the gas sensor to controlled concentration of gas and its response is measured for gas. Moreover, the effect of carbon nanotubes on H_2S gas sensor was evaluated.

Keywords: hydrogen sulfide, gas sensor, electrochemical, electrode, response time.

Archive of SID

فهرست جداول:

۳	جدول 1-1- خلاصه‌ای از مواد عمده به کار رفته در حسگری گاز
۵	جدول 1-2- آثار ناشی از قرار گرفتن در معرض سولفید هیدروژن در کوتاه مدت
۵۴	جدول 1-3- مشخصات MFCها
۷۸	جدول 1-4- مشخصات حسگر شماره 1
۷۸	جدول 2-4- مشخصات حسگر شماره 2
۷۹	جدول 3-4- مشخصات حسگر شماره 3
۷۹	جدول 4-4- درصد و نوع مواد پوشش الکتروکود شناساگر
۷۹	جدول 4-5- مشخصات حسگر شماره 4
۸۰	جدول 5-4- مشخصات حسگر شماره 5
۸۰	جدول 6-4- مشخصات حسگر شماره 6
۸۰	جدول 7-4- مشخصات حسگر شماره 7
۸۷	جدول 9-4- پاسخ حسگر شماره 2 به H_2S ، شستشو با نیتروژن با دبی 450 sccm
۸۹	جدول 10-4- نتایج تکرار آزمایش به وسیله حسگر شماره 5 برای غلظت 9/8 ppm و $Edc=0/05$
۹۲	جدول 11-4- نتایج تکرار آزمایش به وسیله حسگر شماره 6 برای غلظت 9/8 ppm و $Edc=0/2$
۹۵	جدول 12-4- شرایط اندازه‌گیری پاسخ حسگر شماره 4 به گاز CO
۹۵	جدول 13-4- پاسخ حسگر شماره 4 به گاز H_2S

فهرست اشکال:

- شکل 1-1- دسته‌بندی روش‌های حسگری
- شکل 2-1- حسگرهای رایج برای آشکارسازی سولفید هیدروژن
- شکل 2-2- عملکرد الگووار حسگر الکتروشیمیایی دو الکترودی
- شکل 2-3- نمای الگووار سل حسگر سه الکترودی. سه نوار فلزی هر الکترود را به سه پین خارج از بدنه حسگر وصل می‌کند.
- شکل 2-4- مدار پیشنهادی برای استفاده با هر سل Citicel سه الکترودی در عملکرد استاندارد (بایاس نشده)
- شکل 2-5- مدار پیشنهادی برای استفاده با هر سل Citicel سه الکترودی در عملکرد بایاس شده
- شکل 2-6- مدار معادل حسگر گاز سه الکترودی
- شکل 2-7- نمایش شماتیک قرارگیری الکترود در مجاورت الکترولیت و پتانسیل محلول و الکترود
- شکل 2-8- شرح شماتیکی از نانولوله‌های تک‌دیواره با ساختارهای (a) دسته‌صندلی (b) زیگزاگ و (c) کایرال.
- شکل 3-1- نمای شماتیک سامانه حسگری ساخته شده
- شکل 3-2- محفظه حسگری
- شکل 3-3- نحوه قرارگیری حسگر درون محفظه حسگری
- شکل 3-4- الف - گرمکن حسگر، ب - کنترلر دمای گرمکن
- شکل 3-5- تعبیه فیدتروی 7 پین در بدنه جانبی محفظه
- شکل 3-6- دستگاه گالوانواستات - پتانسیواستات
- شکل 3-7- نمای شماتیک مخلوط‌کننده استاتیک گاز
- شکل 3-8- الف: تقسیم جریان و ب: اختلاط شعاعی در مخلوط‌کننده استاتیک
- شکل 3-9- تقسیم جریان در یک مخلوط‌کننده استاتیک دارای تیغه، تابعی از تعداد تیغه‌ها است.
- شکل 3-11- MFC ها و کنترل‌کننده دوکاناله MFC های شرکت Line Tech
- شکل 3-12- مجموعه MFC ها و کنترلر مربوطه
- شکل 3-13- محفظه حسگر الکتروشیمیایی از جنس PTFE
- شکل 3-14- اجزای محفظه حسگر الکتروشیمیایی
- شکل 3-15- سیم پلاتین رودیوم
- شکل 3-16- الکترود چایی
- شکل 3-17- نوار PTFE دارای پوشش طلا

فهرست نمودارها:

- ۱۶ نمودار 1-2- منحنی نوعی ولتاژ جریان یک حسگر الکتروشیمیایی
- ۸۱ نمودار 1-4- شناسایی ناحیه تخت جریان محدود شده به نفوذ
- ۸۲ نمودار 2-4- اندازه‌گیری جریان برای $E_{dc} = 0/1V$ در دوغلظت 1 mM و 10 mM الکترولیت
- ۸۲ نمودار 3-4- اندازه‌گیری جریان برای $E_{dc} = 0/3V$ در دوغلظت 1 mM و 10 mM الکترولیت
- ۸۳ نمودار 4-4- میزان جریان برای حسگر شماره 1 بدون خروج گاز از محفظه در شرایط قطع و وصل متوالی گاز
- ۸۳ نمودار 5-4- جریان ماکزیمم برای حسگر شماره 1 بدون خروج گاز از محفظه بر حسب مجموع زمان ورود گاز
- ۸۵ نمودار 6-4- پاسخ حسگر شماره 1 به H_2S با غلظت 9/8 ppm، شستشو با نیتروژن با دبی 100 sccm
- ۸۵ نمودار 7-4- پاسخ حسگر شماره 1 به H_2S با غلظت 9/8 ppm (تکرار)، شستشو با نیتروژن با دبی 500 sccm
- ۸۶ نمودار 8-4- پاسخ حسگر شماره 2 به H_2S با غلظت 9/8 ppm، شستشو با نیتروژن با دبی 450 sccm
- ۸۸ نمودار 9-4- محدوده خطی حسگر با الکتروکد شناساگر غشای PTFE با اندازه سوراخ $0/45 \mu m$ با پوششی از مخلوط پلاتین، گرافیت و اکسید روتنیوم
- ۸۹ نمودار 10-4- محدوده خطی حسگر شماره 5 دارای الکتروکد شناساگر غشای PTFE با اندازه سوراخ $0/45 \mu m$ با پوشش 60 nm طلا
- ۹۱ نمودار 11-4- محدوده خطی حسگر با الکتروکد شناساگر و کمکی ساخته شده از غشای PTFE با اندازه سوراخ $0/45 \mu m$ با پوشش 60 nm طلا و اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره
- ۹۲ نمودار 12-4- اثر تغییر روزه‌های درپوش در حسگرهای شماره 6 و 7
- ۹۳ نمودار 13-4- حسگری H_2S توسط الکتروکد چایی اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره
- ۹۴ نمودار 14-4- حسگری گاز توسط الکتروکد چایی بدون نانولوله کربنی
- ۹۵ نمودار 15-4- مقایسه پاسخ حسگر شماره 4 به H_2S و CO



Name of research institute:

Research Institute of Applied Sciences

Final report (Title):

Fabrication of experimental sample of H₂S electrochemical sensor

Code:

2179-55

Research group:

Physics

Principal Investigator (BY):

Nahid Parsafar- Vahid Ghafouri

Date:

October 2016