

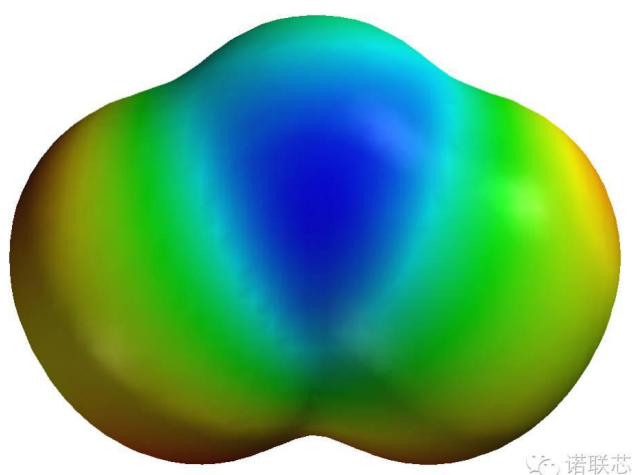
臭氧与臭氧传感器



臭氧(O₃)气体在我们生活中并不常见，但它和我们的日常生活，特别是污水处理和生活用水密切相关，可以说 O₃ 是现代人类生活的“幕后英雄”。本文先简要介绍 O₃ 的物化性能，O₃ 的商业用途、生产制备方法，检测的方法。然后重点介绍了盛密科技新发布的电化学 O₃ 传感器，供各气体仪表厂商选用。

1. O₃ 的物化性能

臭氧是氧气的同素异形体，在常温下，它是一种有特殊臭味的淡蓝色气体。英文臭氧 (Ozone) 一词源自希腊语 ozon，意为“嗅”。下面就是臭氧分子的立体结构，它由三个氧原子构成。

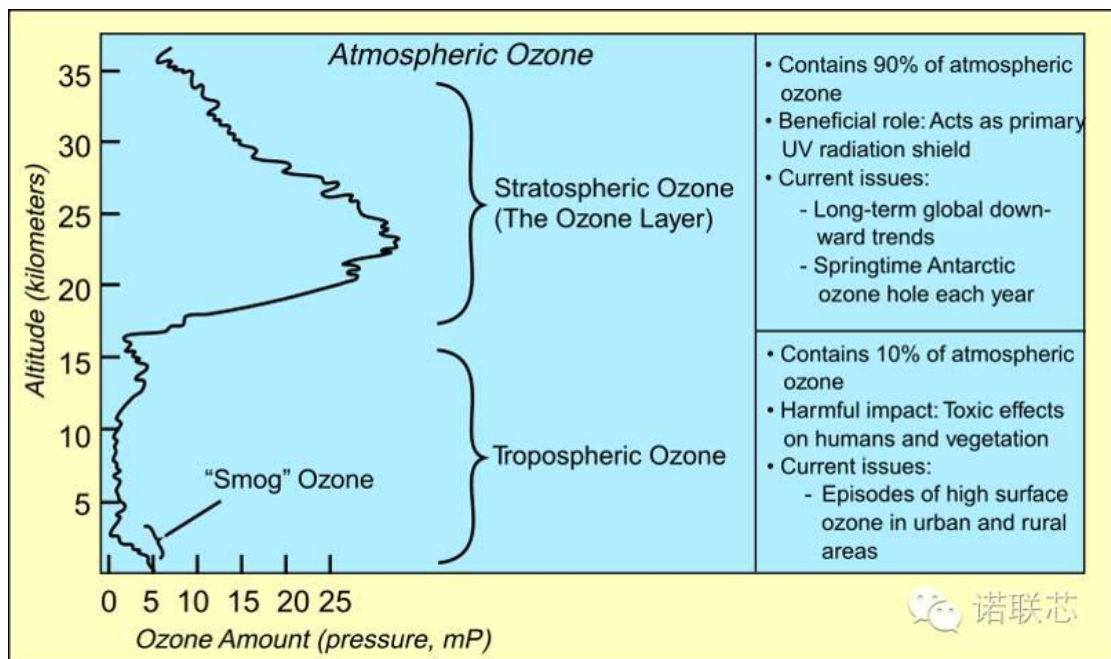


O₃ 主要存在于距地球表面 20km-30km 的同温层下部的臭氧层中，含量约 50ppm。它吸收对人体有害的短波紫外线，防止其到达地球，以屏蔽地球表面生物，不受紫外线侵害。在大气层中，氧分子因高能量的辐射而分解为氧原子(O)，

而氧原子与另一氧分子结合，即生成臭氧。臭氧又会与氧原子、氯或其他游离性物质反应而分解消失，由于这种反复不断的生成和消失，臭氧含量可维持在一定的均衡状态。

在靠近地面的地球表面也会有低浓度的 O₃，通常会出现在城市和附近农村的对流层中，这些 O₃ 是非甲烷有机物(NMVOC)、一氧化碳(CO)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)经过一连串的化学和光化学反应后生成的。虽然低浓度的(<0.1ppm)O₃ 对人体没有多大伤害，但污染特别严重的地区，紫外光照度也比较大的地区，白天 O₃ 的浓度会达到好几百 PPB(一个 PPB 为千分之一 PPM)，这就是人们的呼吸道疾病多发的主要原因之一。

在人们生活的环境中，NMVOC、CO、NO、NO₂ 这些物质，基本上都是汽车内燃机产生的，特别是柴油机车辆。这也就是为什么世界各国不断地提高汽车排放标准，用法律的办法限制汽车污染物排放的原因。



下面是美国国立职业安全与健康研究所(NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health) 网站上可以查到的 O₃ 物理化学特性。注意，人体所能承受的 8 小时加权平均值(TWA, Time Weighted Average)为 0.1PPM，常温时为 0.2 mg/M³。

| Synonyms & Trade Names | | | | | |
|---|-------------------------|--|--|--------------------------------|----------------------------------|
| Triatomic oxygen | | | | | |
| CAS No. 10028-15-6 | | RTECS No. RS8225000 | | DOT ID & Guide | |
| Formula O ₃ | | Conversion 1 ppm = 1.96 mg/m ³ | | IDLH 5 ppm See: 10028156 | |
| Exposure Limits NIOSH REL C 0.1 ppm (0.2 mg/m ³) OSHA PEL TWA 0.1 ppm (0.2 mg/m ³) See Appendix G | | | Measurement Methods OSHA ID214 ↗ See: NMAM or OSHA Methods ↗ | | |
| Physical Description | | | | | |
| Colorless to blue gas with a very pungent odor. | | | | | |
| Molecular Weight 48.0 | Boiling Point -169°F | Freezing Point -315°F | Solubility (32°F): 0.001% | Vapor Pressure >1 atm | Ionization Potential 12.52 eV |
| | Flash Point NA | Upper Explosive Limit NA | Lower Explosive Limit NA | Relative Gas Density 1.66 | |
| Nonflammable Gas, but a powerful oxidizer. | | | | | |

2. O₃ 的商业用途

自然环境下所产生的 O₃ 对人体有好处，也有坏处。人们是否可以利用 O₃ 的强氧化性，为人类造福呢？当然可以，人们日常所饮用的自来水和排出的生产、生活污水都需要用到 O₃ 来消毒和净化。

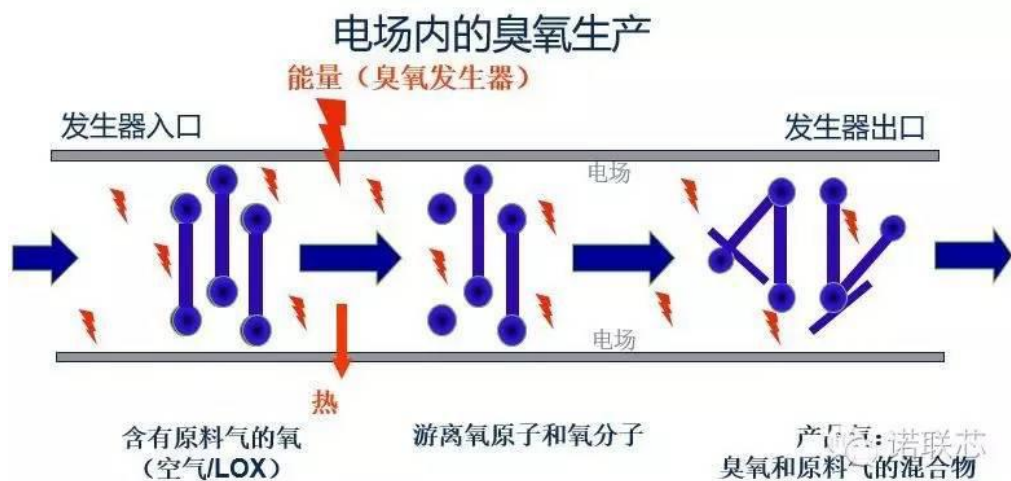
早在 19 世纪末、20 世纪初，德国西门子公司就已经生产 O₃ 发生器，用于水处理了。经过一个多世纪的进化，臭氧发生设备也越来越先进，表现在：体积越来越小、耗电量越来越低、单位时间产生的 O₃ 产量越来越大。下图中，为美国 ITT 集团旗下赛莱默公司出品的 WEDECO 品牌的臭氧水处理系统。



除了给水消毒之外，O₃ 还广泛用于食品、医药行业的消毒。之所以用 O₃ 来做消毒柜，主要是利用了 O₃ 的强氧化性和分解产物的无毒无害性。

3. O₃ 的生产制备方法

空气中氧气(O₂)的含量是 20.9%vol，要以 O₂ 为原料来生产 O₃，就需要借助臭氧发生器和大量的电能，就如同模拟大自然中的雷电产生 O₃。下图就是臭氧发生的基本原理。



如果仅仅是模拟一次次的雷电来产生 O₃ 显然效率就太低了。于是厂商们在臭氧发生器中放置了大量的电极，并持续的高压放电，从而产生持续、大量的 O₃，用于水处理。



4. O₃ 的检测方法

如何知道 O₃ 是否有泄露，或者已经分解干净了呢？那就需要用专业的仪表来监测分析了。比较标准的 O₃ 分析仪是采用紫外光度法，其原理为 O₃ 分子吸收波长 254nm 的紫外光，该波段紫外光被吸收的程度直接与 O₃ 浓度相关，通过检测样品气吸收紫外光的程度算出 O₃ 浓度。现在世界上较先进的紫外吸收 O₃ 分析仪最低检测限大约 2PPB，分辨率可以达到 1PPB。

但是问题来了，光学仪器的价钱不菲，一台进口 O₃ 分析仪少说也要 8 万元人民币一台。为监测室内空气净化器和打印机释放的 O₃ 浓度，总不能用这么贵的仪器吧？还有没有比较廉价，但又能够满足职业健康、环保、工业、医药行业标准的仪器和传感器呢？答案是，有的，在我国东南沿海，就有大量生产 O₃ 监测仪表的仪表厂商，仪表价格一般只有几千元，但是传感器基本上还是依靠进口。

5. 盛密科技最新发布的 O3 电化学传感器

盛密科技(上海)有限公司刚刚发布了两款 O3 电化学传感器——4O3-10 和 4O3-100，分别用于 O3 泄漏监测、室内环境空气质量监测 (IAQ)、O3 消毒和 O3 老化箱行业。

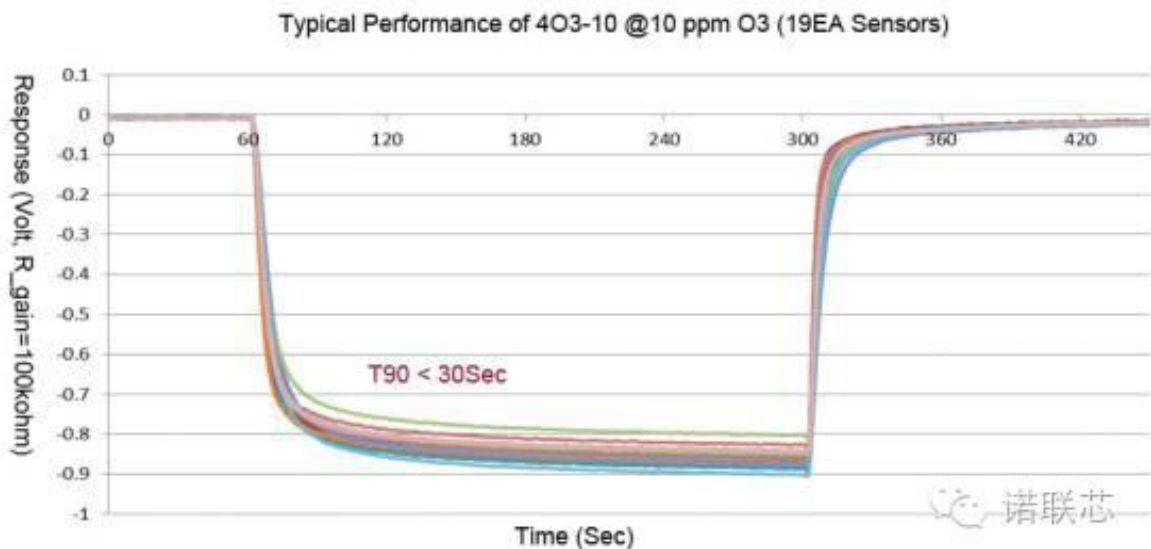
这两款传感器性能不低于进口传感器，4O3-10 的分辨率低至 20PPB，线性范围可以到 50PPM。4O3-100 的分辨率为 30PPB，线性范围可以到 200PPM。这两款 O3 传感器都是非消耗型的，而且都可以用氯气(Cl₂)来标定，这为客户标定和仪表检验提供了非常大的方便。

臭氧(O₃)的测试并非易事，主要难度在于：

1. 需要购买昂贵的 O3 发生器和 O3 分析仪；
2. O3 很容易分解，因此需要一边产生一边测量；
3. O3 有很强的吸附性，管路和容器也需要采用特殊材料；
4. O3 有毒，其氧化性比氯气 (Cl₂) 还要强，需要做好职业安全防护。

下面，我就将盛密科技出品的代表性产品 4O3-10 的测试数据和朋友们分享一下。

6. 4O3-10 传感器的基本响应曲线



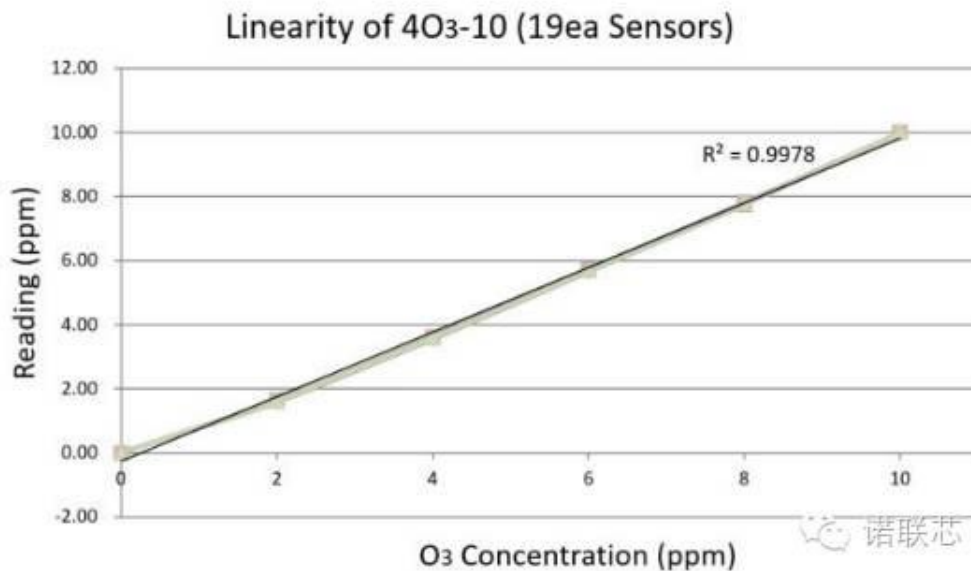
上面的响应曲线的过程是这样的：待 19 只 4O3-10 平衡之后，在第 60 秒，通入 10ppm O3，通气 240 秒之后，撤去 O3，让传感器在空气中自然回零。

从上图我们可以得知，19 只 4O3-10 的一致性是很好的：

1. 零点均值在-0.006V, 合 0.077ppm，即 77ppb；
2. 当通入 10ppm O3 之后，传感器的响应时间都小于 30 秒，均值在 24 秒；
3. 回零时间也小于 30 秒。

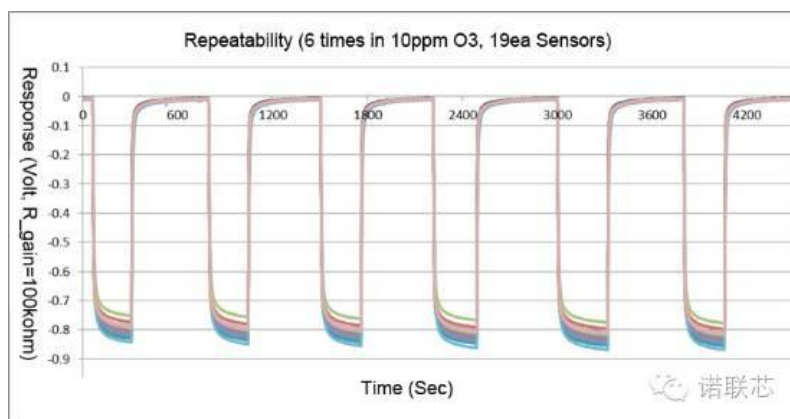
各位朋友也能观察到，O3 传感器回到最初的零点，时间是比较长的，可能需要超过 3 分钟，这和 O3 吸附性强，脱附时间长有关。

7. 4O3-1 传感器的线性



上图是 19 只传感器的线性数据，可以看出，在 10ppm 之内，4O3-1 的线性是极好的，19 根线几乎就是重合在一起的。黑色的直线是一次拟合的曲线，即 $y=ax+b$ ，线性判决系数 $R^2=0.9978$ 。一般说来， $R^2>0.997$ ，线性误差就可以控制在 $\pm 5\%$ 范围内了。

8. 4O3-1 的重现性



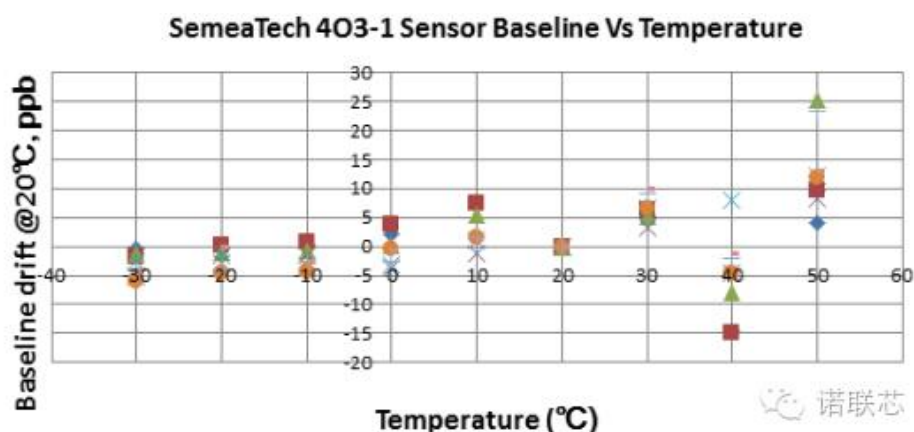
上图是 19 只 4O3-1 连续 6 次通入 10ppm O3 所得的曲线,可以看出,其重现性是很好的。最后两次灵敏度略有增大,但增大的幅度在 2%以内。

9. O3 传感器的零点温度特性

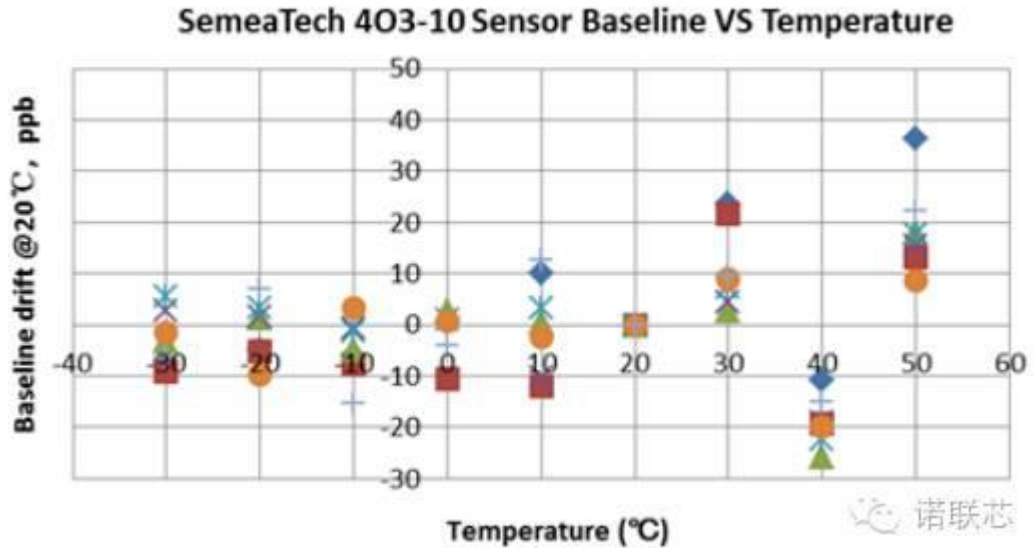
对于室内空气质量监测和环境空气质量监测的应用来说, O3 传感器的温度特性是非常重要的。因为环境空气中 O3 含量如果达到 100ppb,就说明环境已经很糟糕了,对人的呼吸道会造成伤害,不宜外出。

那么如果因为传感器因为温漂而导致几十个 ppb 的漂移,那就需要经常进行零点标定,否则零点会不准。

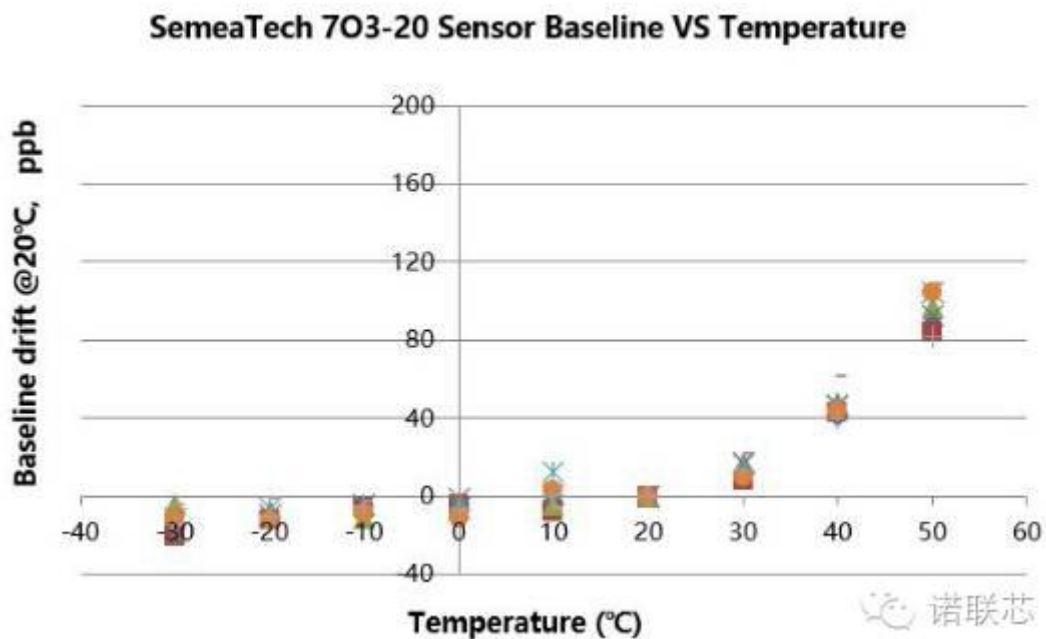
下面是盛密的三种 O3 传感器的零点温度特性分布图,其中 4O3-1 的零点温度漂移是最小的,7O3-20 的温漂是最大的。这和传感器的灵敏度有关,灵敏度大的传感器,零点漂移会相对来说稍微小一点。但是灵敏度大的传感器也有缺点,那就是传感器的湿度漂移会稍微大一些。使用者要做好权衡。



上图是 4O3-1 从-30°C到+50°C的零点温度特性。可以看出，30°C之下，4O3-1 零点是小于是 10ppb 的。根据 O3 的特性，30°C以上，其分解速度是很快的，所以，对人体造成的危害比低温时会小一些。

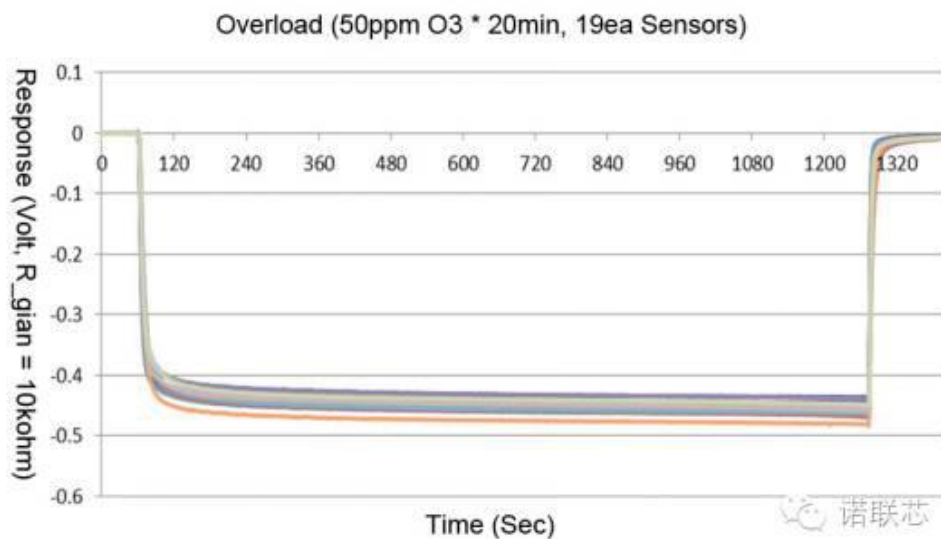


上图是 4O3-10 从-30°C到+50°C的零点温度特性。可以看出，30°C之下，4O3-1 零点是小于 25ppb 的。



上图是 7O3-20 从-30°C到+50°C的零点温度特性。可以看出，30°C之下，4O3-1 零点是小于 20ppb 的。

10. 4O3-10 的过载特性



将 50ppm 的 O₃ 通入 19 只 4O₃-10 中，持续 20 分钟，观察其读数是否能够维持，而不下跌。这个实验是考察传感器在高浓度 O₃ 环境中，其内部催化剂的活性是否足够的一项实验。

通过曲线我们可以看出，4O₃-10 在超过其量程范围 5 倍的环境中，仍然表现良好，稳如泰山。

11. O₃ 传感器家族

盛密科技除了发布 4O₃-10 之外，还发布了另外几款 O₃ 传感器，提供给不同的应用。

11.1 4O₃-1



适用于室内空气质量和环境空气质量监测的应用

• 性能参数

量程：0~1 ppm

最大荷载：10 ppm

灵敏度(20 °C)：4.0 ± 0.95 μA/ppm (负信号)

响应时间(T90)：≤ 45 s

基线(20 °C)：< ±0.1 μA

基线漂移 (- 20 °C ~ 50 °C)：<0.2 ppm

分辨率：0.02 ppm

线性度：线性

偏压：0 mV

• 工作环境

温度范围：-20 °C ~ 50 °C

压力范围：1 个标准大气压 ± 10 %

湿度范围：15 % ~ 95 %RH (无冷凝)

• 寿命

长期稳定性：< 2 %信号值/月

储存温度：10 °C ~ 30 °C

使用寿命：2 年 (空气中)

储存时间：6 个月 (专用包装盒中)

质保期：12 个月

诺联芯

11.2 4O3-10



适用于工业安全和职业安全监测的应用。例如自来水处理厂、污水处理厂、造纸厂、利乐包装表面处理等要用到 O₃ 作为消毒剂、漂白剂的场合。

• 性能参数

量程：0~10 ppm

最大荷载：50 ppm

灵敏度(20 °C)：0.85 ± 0.25 μA/ppm

响应时间(T90)：≤ 45 s

基线(20 °C)：< ±0.1 μA

基线漂移 (- 20 °C ~ 50 °C)：<0.2 ppm

分辨率：0.02 ppm

线性度：线性

偏压：0 mV

• 工作环境

温度范围：-20 °C ~ 50 °C

压力范围：1 个标准大气压 ± 10 %

湿度范围：15 % ~ 95 %RH (无冷凝)

• 寿命

长期稳定性：< 2 %信号值/月

储存温度：10 °C ~ 30 °C

使用寿命：2 年 (空气中)

储存时间：6 个月 (专用包装盒中)

质保期：12 个月

诺联芯

11.3 4O3-100



适用于医用和食品药品消毒柜、臭氧老化箱的应用。这种应用通常都要测到100ppm 的浓度。

• 性能参数

量程：0~100 ppm

最大荷载：200 ppm

灵敏度(20 °C)：0.55 ± 0.20 μA/ppm

响应时间(T90)：≤ 45 s

基线(20 °C)：< ±0.1 μA

基线漂移 (- 20 °C ~ 50 °C)：<0.3 ppm

分辨率：0.03 ppm

线性度：线性

偏压：0 mV

• 工作环境

温度范围：-20 °C ~ 50 °C

压力范围：1 个标准大气压 ± 10 %

湿度范围：15 % ~ 95 %RH (无冷凝)

• 寿命

长期稳定性：< 2 %信号值/月

储存温度：10 °C ~ 30 °C

使用寿命：2 年 (空气中)

储存时间：6 个月 (专用包装盒中)

质保期：12 个月

诺联芯

11.4 703-20



适用于环境空气质量监测，即路边空气质量监测站的应用。因为 7 系列内部的电解液是 4 系列的两倍，所以，其寿命会是 4 系列传感器的 2-3 倍。

• 性能参数

量程：0~20 ppm

最大荷载：50 ppm

灵敏度(20 °C)：1.0 ± 0.25 μA/ppm (负信号)

响应时间(T90)：≤ 45s

基线(20 °C)：< ±0.2 μA

基线漂移 (- 20 °C ~ 50 °C)：<0.5 ppm

分辨率：0.02 ppm

线性度：线性

偏压：0 mV

• 工作环境

温度范围：-20 °C ~ 50 °C

压力范围：1 个标准大气压 ± 10 %

湿度范围：15 % ~ 95 %RH (无冷凝)

• 寿命

长期稳定性：< 2 %信号值/月

储存温度：10 °C ~ 30 °C

使用寿命：2 年 (空气中)

储存时间：6 个月 (专用包装盒中)

质保期：12 个月



12. O3 传感器的市场前景

曾经，O3 主要的市场应用是消毒行业，最大的市场就是水处理。但这个主要的应用会逐渐被 AAQ 的应用而取代。

众所周知，中国东部和中部的空气质量非常糟糕，除了以 PM2.5 和 PM10 为代表的颗粒物之外，还有几种气体对人体是有害的，如 SO2, NO, NO2 和 O3。

根据环保标准，SO2 和 NO 需要采用非色散红外(NDIR)的技术来测量，NO2 需要将其还原成 NO 再用化学发光法来测量，O3 需要用紫外差分法（或叫紫外光度法）来测量，但以上三种方法都是比较昂贵的、耗能的、体积大的。因此，现在很多公司都在挑选合适的电化学传感器来测量以上

四种气体，但愿盛密的几款 O3 传感器能够满足客户们的需求。

微信公众号：Promisense

联系人: 郭安波

手机号: +86 13817946390

邮箱: Guoanbo@Promisense.com

网站：www.Promisense.com