

А.Е.Сенькин, Б.И.Селезнев, А.И.Максимов, В.А.Мошников

МИКРОПРОЦЕССОРНЫЙ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ

The microprocessing gasoanalytical module and, on its base, the gas analyzer is developed. The carbonic oxide concentration measurement method is proved through it, which is based on controlling temperature of the sensor working surface, when conducting measurements.

Введение

Задача обеспечения безопасности жизнедеятельности человека является одной из ключевых задач мирового сообщества. В современном высокотехнологичном мире эта проблема не только не перестает быть актуальной, но и приобретает новые аспекты, связанные с увеличением числа потенциальных источников опасности.

Одним из таких источников является состав окружающей атмосферы. Возникает необходимость контроля содержания в ней отравляющих веществ, взрывоопасных газов, а также недостатка кислорода. По росту концентрации продуктов тления и горения можно также судить о степени пожароопасной обстановки задолго до начала пожара. Становится очевидной необходимость развития средств мониторинга и контроля газовых сред, а также построения глобальных интеллектуальных разветвленных сетей мониторинга газовой обстановки и систем раннего обнаружения пожаров. Построение таких глобальных сетей естественно накладывает ценовые ограничения на входящие в них измерительные устройства. Кроме того, критичным фактором становится энергопотребление и возможность длительной работы с автономным источником питания. В подобных системах целесообразно применение полупроводниковых газовых сенсоров, производимых по микроэлектронным технологиям и имеющих относительно низкую цену [1]. Они обладают достаточно высокой чувствительностью к гамме окисляющих и восстанавливающих газов — таких, как угарный газ (CO), сернистые соединения (H_2S , SO_2), сильные окислители (Cl_2 , O_3 , NO_2) и др. Широкое применение полупроводниковых газовых сенсоров ограничено двумя основными их недостатками — низкой селективностью и малым сроком службы (в среднем один год).

Для решения проблемы улучшения сенсорных свойств (чувствительность, селективность, долговременная стабильность) полупроводниковых газовых сенсоров используется несколько подходов: поиск материалов и легирующих добавок для чувствительного слоя сенсора, построение мультисенсорных систем на основе матрицы сенсоров с различными параметрами каждого элемента, использование динамических режимов работы нагревателя сенсора [2,3]. Два последних подхода основываются на разработке более интеллектуальных функциональных преобразователей для управления и обработки данных от сенсоров. Реализация алгоритмов управления сенсорами, учитывающих их физико-химические особенности, может существенно улучшить параметры и характеристики газоаналитических приборов на их основе.

Авторами разработан микропроцессорный газоаналитический модуль для управления полупроводниковыми сенсорами с возможностью как автономного действия, так и включения в какую-либо глобальную сеть мониторинга газовой обстановки.

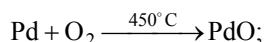
Предмет исследования

Наиболее развитой технологией создания полупроводниковых газовых сенсоров в России в настоящее время обладает РНЦ «Курчатовский институт». Чувствительный слой в изготавливаемых здесь сенсорах формируется путем нанесения смеси порошка оксида металла и связующего компонента на подложку из поликристаллической окиси алюминия, с последующей термообработкой. Получаемая при этом высокая удельная поверхность (око-

ло 56 м²/г для диоксида олова [4]) обеспечивает рекордно высокую чувствительность. Сенсоры предназначены для определения концентраций горючих газов (метан, пропан, бутан, водород и т.д.) в воздухе в интервале концентраций от 0,001% до единиц процентов, а также токсичных газов (СО, арсин, фосфин, сероводород и т.д.) при концентрациях на уровне ПДК. Кроме того, эти приборы имеют рекордно низкую для своего класса электрическую мощность, необходимую для нагрева чувствительного слоя (менее 150 мВт), и выдерживают до 100 млн циклов нагрева и охлаждения. Последнее позволяет использовать сенсоры в пульсирующем температурном режиме, что, как будет показано ниже, имеет важное значение при определении концентрации угарного газа (СО).

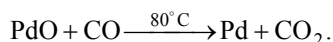
В газоаналитических приборах на основе подобных полупроводниковых газовых сенсоров используется чаще всего непрерывный режим нагрева рабочей поверхности. В этом случае температура чувствительного элемента сенсора постоянна и выбирается исходя из условия максимума чувствительности к детектируемому газу. Однако такой подход не всегда является приемлемым. Например, измерение концентрации СО с помощью сенсора на основе SnO₂ + 3% Pd при постоянной температуре чувствительного слоя мало эффективно и ведет к неоднозначности при определении концентрации СО [5]. Это вызвано тем, что хемосорбция молекулы СО и адсорбированного атома кислорода происходит очень медленно, т. е. необходим катализатор для ускорения реакции. Эффективным катализатором окисления СО даже при низких температурах являются частицы палладия (Pd) на поверхности SnO₂, охваченные хемосорбированными атомами кислорода. Этот катализатор постепенно «отравляется» хемосорбированными молекулами СО, что ведет к резкому снижению чувствительности. Низкая скорость образования PdO при температурах 60–120°C ограничивает действие сенсора. С другой стороны, скорость разложения PdO также низка при этих температурах. Поэтому целесообразно периодически изменять температуру рабочей поверхности сенсора, т.е. использовать пульсирующий температурный режим. Реакция детектирования при этом разбивается на два этапа:

1) окисление Pd:



2) быстрое охлаждение до температуры измерения 80°C;

3) окисление СО:



При окислении СО на каталитических центрах PdO, вследствие освобождения электрона, локализованного на адсорбированном атоме кислорода, и изменении зарядового состояния поверхности растет проводимость чувствительного слоя, а концентрация PdO уменьшается. Скорость расходования PdO и соответственно скорость роста проводимости при этом будет пропорциональна концентрации СО, так как согласно законам химической кинетики

$$\frac{d[\text{PdO}]}{dt} = -k \cdot [\text{PdO}] \cdot [\text{CO}],$$

где [PdO] — поверхностная концентрация PdO; [CO] — концентрация СО в газовой фазе; k — постоянная реакции. Когда концентрация PdO достигнет равновесного значения для температуры измерения, чувствительность сенсора к СО становится слабой.

Нами разработан микропроцессорный газоаналитический модуль, позволяющий по любому закону изменять температуру чувствительного элемента сенсора в измерительном цикле и проводить замеры в любой точке этого цикла. В нем объединены следующие функциональные возможности:

— измерение сопротивления чувствительной поверхности сенсора в любые моменты времени цикла нагрева;

— управление температурой чувствительной поверхности сенсора с возможностью реализации различных температурных режимов (непрерывный, пульсирующий, линейное

сканирование по температуре);

— преобразование значения сопротивления чувствительной поверхности в концентрацию анализируемого газа или газов;

— возможность одновременного определения концентрации CO и CH₄;

— возможность программной автоматической калибровки и перенастройки устройства под конкретный тип сенсора;

— передача данных по последовательному интерфейсу и возможность построения на основе устройства разветвленных сетей мониторинга газовой обстановки;

— удаленное управление режимом работы и самодиагностика.

Такой подход к реализации электронных устройств управления и обработки данных для полупроводниковых газовых сенсоров позволяет повысить информативность отклика сенсора на воздействие газовой среды путем выбора температурного режима и алгоритма проведения замеров, отвечающих физико-химической специфике конкретного сенсора.

В модуле использован широтно-импульсный метод управления температурой. В структуру сенсора введен платиновый нагреватель, который имеет температурный коэффициент около 0,3% на градус, что позволяет поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Стабилизация температуры в нужной точке осуществляется путем непрерывного измерения сопротивления нагревателя, вычисления величины рассогласования этого сопротивления с заданным значением (соответствующим заданной температуре) и управления шириной импульсов напряжения на нагревателе. Быстрый выход на рабочий режим обеспечивается пропорционально-интегральным регулятором, программно реализованным в микроконтроллере, коэффициент усиления которого выбирается экспериментально исходя из условия максимальной скорости нагрева и минимальных переходных процессов при выходе на заданный температурный режим.

Широтно-импульсный метод нагрева, кроме снижения потребления мощности, по-

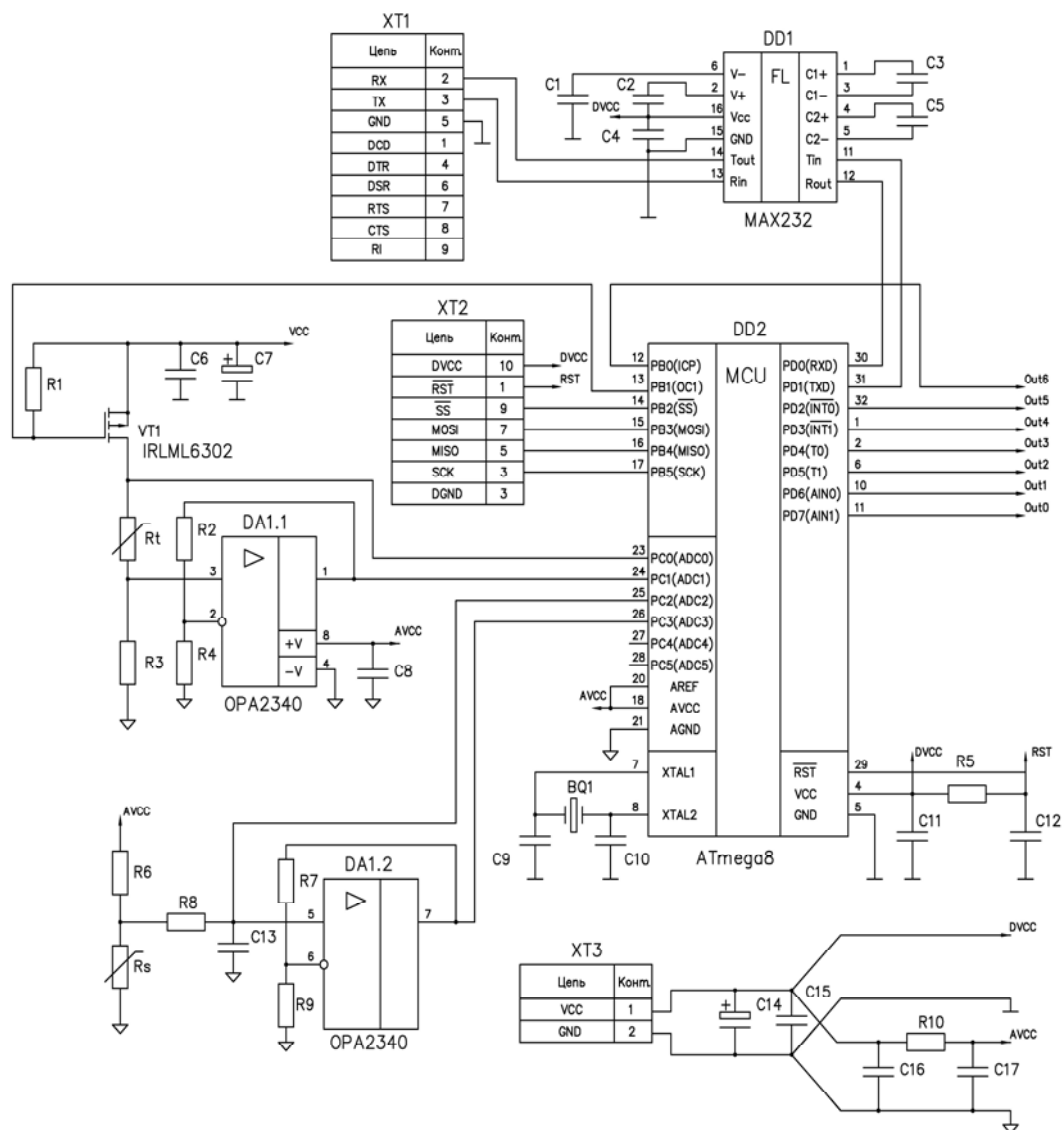


Рис.1. Принципиальная электрическая схема микропроцессорного модуля для управления полупроводниковым газовым сенсором

звolyет разделить во времени измерения сопротивлений чувствительного слоя и нагревателя (для определения температуры), что позволяет применять устройство для сенсоров, выполненных на микромембране, в которых нагреватель и чувствительный слой электрически связаны друг с другом.

Для реализации модуля использован микроконтроллер ATmega8 фирмы ATMEL, в периферию которого уже включены 8-канальный 10-разрядный АЦП, блок приемопередатчика UART и таймер с возможностью работы в широтно-импульсном режиме, что позволило выполнить все устройство практически на одной микросхеме (см. рис.1).



Рис. 2. Опытный образец газоанализатора

На основе микропроцессорного газоаналитического модуля изготовлен опытный образец газоанализатора (рис.2), с помощью которого опробована методика управления полупроводниковыми газовыми сенсорами на CO, изготовленными в РНЦ «Курчатовский институт». В соответствии с методикой управления температурой для сенсоров на CO был задан пульсирующий температурный режим: нагрев до температуры 450°C в течение 1,5 с с последующей стабилизацией температуры на уровне 110°C. Весь период цикла нагрева составлял 10 с. Измерения сопротивления чувствительного слоя и температуры рабочей по-

верхности производились на всем протяжении цикла через 100 мс. Данные в реальном времени передавались на персональный компьютер, где их можно было сохранить в виде текстового файла. Для обмена данными с персональным компьютером и настройки рабочего режима была разработана специальная программа, интерфейс которой представлен на рис.3.

В ходе эксперимента сенсор с модулем управления помещался в среду CO с концентрациями 5, 10, 20, 40, 80 ppm (1 ppm = 10^{-4} % об.). Полученные данные были усреднены, обработаны и представлены в графическом виде с помощью программного пакета OriginPro V7.0.

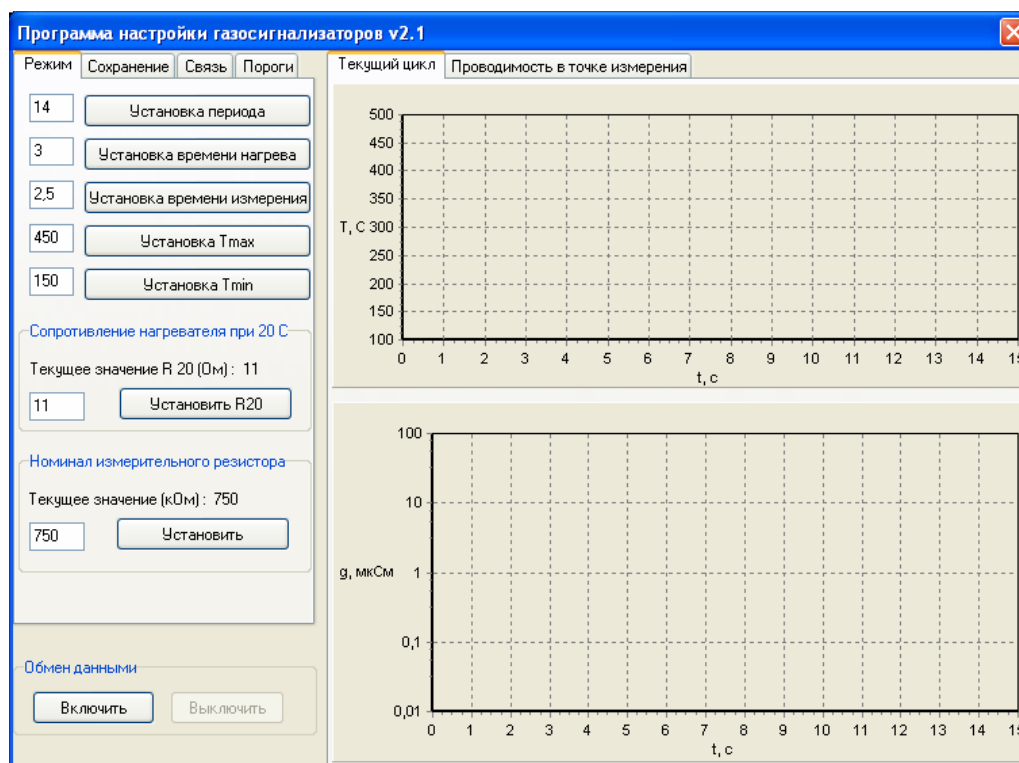


Рис.3. Интерфейс программы для обмена данными и настройки режимов работы микропроцессорного газоаналитического модуля

Результаты экспериментальных исследований

Изменение температуры в цикле нагрева при измерениях концентрации CO представлено на рис.4а сплошной линией. Пунктирной линией показан температурный цикл для режима, используемого при одновременном измерении метана и угарного газа. Длительность импульса нагрева при этом увеличена, так как измерения концентрации метана необходимо проводить именно при температуре 450°C. На рис.4б представлено семейство кривых проводимости чувствительного элемента в цикле нагрева для разных концентраций угарного газа.

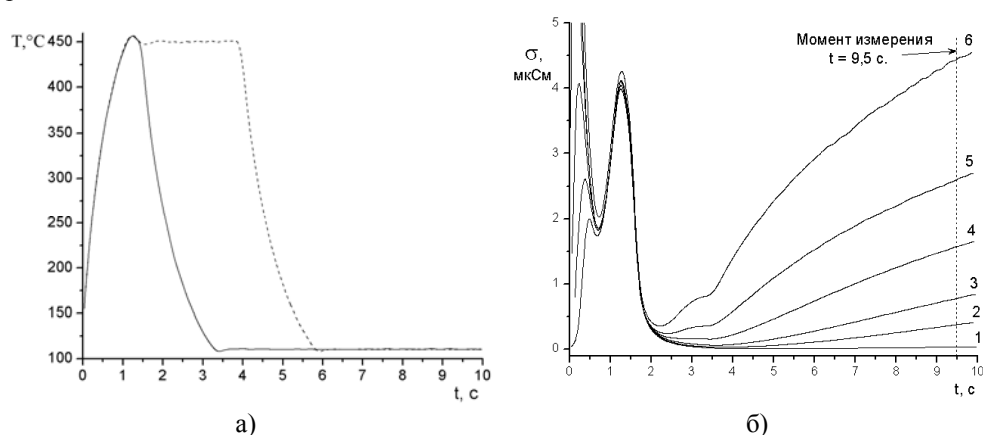


Рис.4. Изменение температуры (а) и проводимости (б) чувствительного элемента сенсора в цикле нагрева: 1 — фон, 2 — 5 ppm CO, 3 — 10 ppm CO, 4 — 20 ppm CO, 5 — 40 ppm CO, 6 — 80 ppm CO

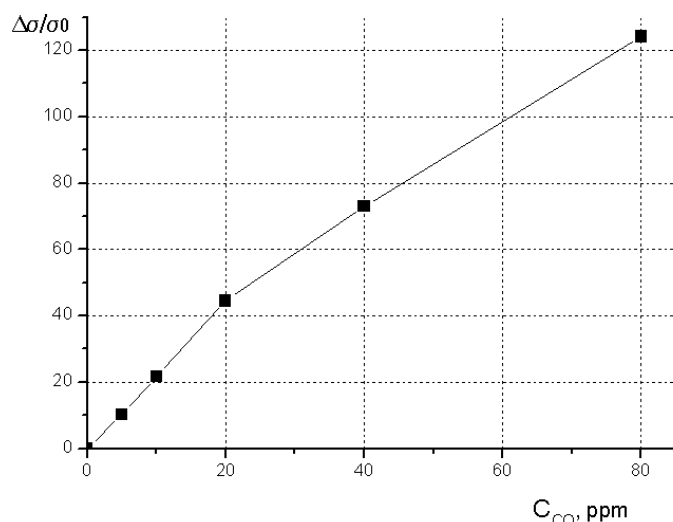


Рис.5. Отклик сенсора на воздействие детектируемого газа в точке измерения $t = 9,5$ с

сенсора в точке измерения изменяется более чем на 100%, а по отношению к чистому воздуху — более чем в 40 раз.

Связь концентрации детектируемого газа с проводимостью сенсора на момент измерения (см. рис.6) аппроксимируется полиномом второй степени: $C = 0,49 + 9,74 \cdot \sigma + 1,7 \cdot \sigma^2$ (C [ppm], σ [мкСм]).

Эксперимент показал, что в реальных условиях окружающей среды фоновый отклик очень нестабилен, в то же время при воздействии заданной концентрации СО значение проводимости в момент проведения замера остается достаточно стабильной величиной. Таким образом, при пересчете значения проводимости в точку измерения в концентрацию целесообразно исключить значение фоновой концентрации, измеряемой в ходе калибровки, а использовать при таком преобразовании полином второй степени. Коэффициенты этого полинома должны определяться по точкам с заведомо известными концентрациями детектируемого газа, превышающими фоновую. Эти коэффициенты будут существенно меняться для различных режимов работы и разных образцов сенсоров, поэтому они должны определяться при калибровке каждого устройства и записываться в энергонезависимую память контроллера. Так как процесс калибровки разработанного газоаналитического модуля (вместе с сенсором) целиком программный, то его можно легко автоматизировать.

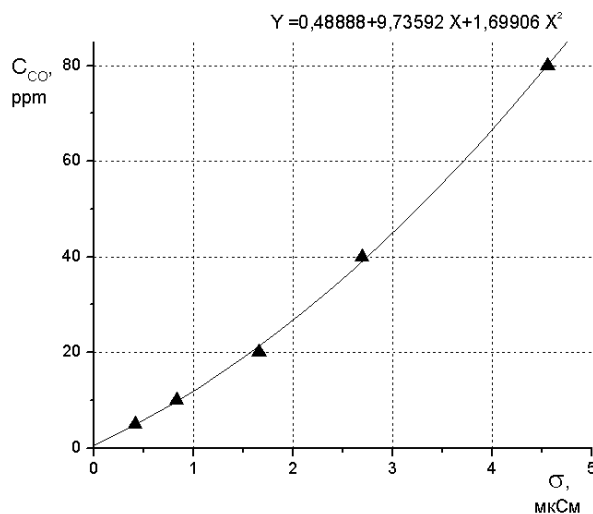


Рис.6. Связь концентрации детектируемого газа и проводимости сенсора на момент измерения

Исходя из приведенных выше соображений, измерение концентрации СО следует проводить спустя определенное время после импульса нагрева. Лучше всего выбрать точку в конце цикла нагрева. Поэтому, для дальнейшей обработки использовались данные для $t = 9,5$ с. Отклик сенсора на момент измерения представлен на рис.5. Из представленной характеристики видно, что в данном режиме работы чувствительность прибора очень высока.

При изменении концентрации угарного газа от 10 до 20 ppm (ПДК для жилых зон — 16 ppm) проводимость

Выводы

Разработан микропроцессорный газоаналитический модуль, с помощью которого апробированы методы измерения концентрации угарного газа, основанные на управлении температурой рабочей поверхности сенсора. На основе газоаналитического модуля изготовлен опытный образец бытового газоанализатора для измерения СО. На основе анализа откликов сенсора при использовании пульсирующего нагрева показано, что данный метод измерения концентрации СО обладает высокой чувствительностью.

1. Бубнов Ю.З. // Петербургский журнал электроники. 1996. №3. С.87-91.
2. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н., Рябова Л.И., Гаськов А.М. // Сенсор: ежеквартальный науч.-техн. журнал. 2003. №2. С.8-33.
3. Бурцев М.С., Варашилов И.Б., Гуляев А.М., Таиров А.В., Короневский И.М. // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах: Доклады Междунар. науч.-метод. семинара 20-24 ноября 2000 г. М., 2001. С.259-263.
4. Vasiliev A.A., Logothetis E.M., Kucherov A.V., Shigapov A.N., Shelef M. // The 11-th Europ. Conf. on Solid State Transducers «EUROSENSORS-XI». Warsaw, 1997. Vol.1. P.834-839.
5. Vasiliev A., Pisliakov A., Sokolov A // The 15-th Europ Conf. on Solid State Transducers «EUROSENSORS-XV». Munich, Germany. 2001. P.1750-1754.