

*На правах рукописи*

АНИЩЕНКО Юлия Владимировна

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР  
С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ ДАТЧИКОМ**

Специальность 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,  
веществ, материалов и изделий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск-2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук  
Панин Владимир Филиппович

Официальные  
оппоненты: доктор технических наук  
Зибарев Павел Викторович

кандидат технических наук  
Пустовойт Александр Федорович

Ведущая организация: Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН,  
г. Томск

Защита диссертации состоится 21 декабря 2010 г. в 17 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.09 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу:

г. Томск, ул. Савиных, 7, Институт неразрушающего контроля Национального исследовательского Томского политехнического университета (зал заседаний, 2-й этаж)

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53

Автореферат разослан “\_\_\_” ноября 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите  
докторских и кандидатских диссертаций  
Д 212.269.09, доцент, к.т.н.

Б.Б. Винокуров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Проблемы защиты окружающей среды от загрязнения промышленными предприятиями и автотранспортом становятся все более актуальными. Особое беспокойство мирового сообщества вызывает загрязнение атмосферного воздуха.

Для снижения производственных выбросов в атмосферу постоянно создаются и ужесточаются технические регламенты. Так в соответствии с законом «О техническом регулировании» первый, созданный в России регламент был посвящен уменьшению выбросов от автомобильного транспорта.

Соблюдение регламентов требует контроля содержания более трех тысяч наименований загрязнителей воздуха на обширной российской территории. Анализ большого числа разнообразных загрязнителей воздуха возможен методами аналитической химии, однако при проведении большого количества анализов необходима автоматизация измерительных процессов – создание автоматических газоанализаторов.

При необходимости проведения во множестве мест измерений концентрации большого числа загрязнителей особую значимость приобретает снижение веса, габаритов и стоимости измерительного прибора в пересчете на один анализируемый загрязнитель. Очевидным путем достижения данных целей является повышение числа газов, анализируемых одним прибором. Один из путей создания многокомпонентных газоанализаторов связан с увеличением количества используемых в нем датчиков. Другим способом увеличения числа одновременно контролируемых газов является применение датчиков с выходным сигналом, зависящим от содержания в анализируемой смеси нескольких типов загрязнителей и какого-либо, называемого модулирующим, параметра, изменение которого приводит к нелинейным изменениям чувствительности датчика к анализируемым газам. Этот принцип реализован в хроматографах и спектральных измерительных приборах.

Преимущество второго пути создания многокомпонентных газоанализаторов заключается в том, что он при увеличении числа контролируемых одним прибором типов газов не требует усложнения схемной реализации. В качестве недостатка можно отметить сложность устройств, обеспечивающих модуляцию чувствительности датчика.

Поэтому привлекательна разработка измерительной схемы с одним недорогим датчиком и простым способом нелинейной модуляции его чувствительности к присутствию нескольких анализируемых загрязнителей воздуха. В качестве такого датчика перспективно использование полупроводникового газового датчика, модулируемым параметром которого является управляемая встроенным в него нагревателем температура его чувствительного слоя. Разработка подобной измерительной схемы, позволяющая создать доступный по цене компактный многокомпонентный газоанализатор, является актуальной, имеет научную новизну и практическую значимость.

Данная работа выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития науки и техники в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К).

**Целью работы** является разработка многокомпонентного газоанализатора с одним полупроводниковым датчиком.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Провести обзор известных методов анализа состава газовых смесей. Обосновать перспективность использования полупроводникового датчика в газоаналитической аппаратуре.
2. Разработать математическую модель, описывающую зависимость проводимости полупроводникового датчика от температуры нагрева его чувствительного слоя и концентрации загрязнителей воздуха.
3. Разработать способ повышения избирательности измерения концентрации загрязнителей воздуха.
4. Предложить рекомендации по снижению влияния температуры окружающей среды на результат измерений.
5. Разработать многокомпонентный газоанализатор и провести его экспериментальные исследования.

**Методы исследования.** При разработке математических моделей для описания физических процессов, происходящих на поверхности полупроводника, использовались положения зонной теории и теории адсорбции Ленгмюра. Аппроксимация экспериментальных данных проводилась с помощью пакета программ Origin Pro 6.1. Для преобразования выражений математических моделей применялись программы Maple 9 и Mathematica 7.0.1. При разработке рекомендаций по снижению погрешностей, вызываемых изменением температуры окружающей среды, использовались положения теории теплопередачи.

Экспериментальные исследования проводились в лаборатории кафедры Экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля НИ ТПУ.

**Научная новизна работы** состоит в том, что:

1. Разработаны математические модели, описывающие:
  - зависимость проводимости чувствительного слоя полупроводникового газового датчика от температуры нагрева его чувствительного слоя и концентрации одного загрязнителя воздуха;
  - зависимость проводимости чувствительного слоя полупроводникового газового датчика от температуры нагрева его чувствительного слоя и концентрации двух загрязнителей воздуха.
2. Разработан способ повышения избирательности измерения при анализе многокомпонентных загрязнителей воздуха.
3. Предложен способ снижения влияния температуры окружающей среды на результаты измерений.

### **Практическая ценность работы**

1. Разработанные математические модели полупроводникового датчика могут использоваться при проектировании газоанализаторов.
2. Предложенные рекомендации по построению полупроводниковых газоанализаторов позволяют снизить погрешности метода измерения состава загрязнителей воздуха и уменьшить влияние температуры окружающей среды на результаты измерения.
3. Разработан и внедрен макет газоанализатора с полупроводниковым газовым датчиком, испытания которого подтвердили адекватность созданных моделей и предложенных рекомендаций.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Математическая модель, адекватно описывающая зависимость проводимости полупроводникового газового датчика от температуры нагрева его чувствительного слоя и состава загрязнителей воздуха, является нелинейной функцией. При одновременном измерении концентрации двух газов наличие одного оказывает влияние на чувствительность датчика к другому газу. При изменении температуры чувствительного слоя газового датчика его чувствительности к различным компонентам загрязнителей воздуха изменяются линейно независимо.
2. Способ повышения избирательности измерений, согласно которому измеряются амплитуды нескольких гармоник выходного сигнала полупроводникового датчика при периодическом изменении температуры нагрева его чувствительного слоя. Решение системы уравнений, описывающих зависимость амплитуд гармоник от концентрации загрязнителей, позволяет вычислять эти концентрации. Данный способ позволяет дополнительно снизить инструментальные аддитивные погрешности измерений.
3. Способ снижения влияния изменения температуры окружающей среды на выходной сигнал полупроводникового датчика, который заключается в стабилизации температуры корпуса датчика, а не его чувствительного слоя.
4. Рекомендации по проектированию газоанализаторов с полупроводниковыми газовыми датчиками.

**Личный вклад автора.** Автор самостоятельно провел обзор известных методов анализа состава газовых смесей, обосновал перспективность использования полупроводникового датчика в газоаналитической аппаратуре. На основе положений зонной теории и теории адсорбции Ленгмюра автор лично разработал математические модели полупроводниковых датчиков. Для разработки моделей автором были проведены экспериментальные исследования характеристик полупроводниковых газовых датчиков различных типов, обобщены и описаны полученные результаты. На основании этих результатов автором предложен способ снижения погрешностей метода измерения концентрации загрязнителей воздуха.

Автор принимал непосредственное участие в разработке способа снижения влияния температуры окружающей среды на результаты измерений, разработке макета газоанализатора и создании программы управления им.

Подготовка публикаций выполнялась совместно с соавторами (указаны в списке опубликованных работ).

**Реализация результатов работы.** Математические модели и предложенные рекомендации использованы при создании полупроводникового газоанализатора, предназначенного для определения концентрации метана и оксида углерода в воздухе. Макет газоанализатора внедрен на АО «Автоматика» г. Павлодара.

Результаты исследований используются при выполнении НИОКР «Разработка газоанализатора для контроля качества атмосферного воздуха», по итогам которой планируется начать разработку конструкции прибора, пригодного для серийного производства.

Предложенные технические рекомендации и разработанные модели применяются в Испытательной лаборатории ИНК ТПУ при проведении работ по созданию измерительного комплекса физико-химических факторов на рабочем месте.

**Апробация работы.** Материалы исследований и основные результаты работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах:

- III, IV, V Научно-практическая конференция: «Инновации в условиях развития информационно-коммуникационных технологий (ИНФО)» (г. Сочи, 2006-2008);
- XI, XIII Международный научный симпозиум им. Академика М.А.Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2007, 2009);
- XIV, XV Всероссийская научно-техническая конференция «Энергетика: экология, надежность, безопасность» (г. Томск, 2008, 2009);
- The 3<sup>rd</sup> International Forum on strategic technologies (IFOST) (г. Новосибирск, 2008);
- XIV международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2008);
- IX, X, XI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Энергия молодых – экономике России» (г. Томск, 2008 - 2010);
- научные семинары кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Томского политехнического университета.

За доклад, представленный на XI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Энергия молодых – экономике России», получен диплом 1 степени.

По результатам выступления на отборочном конкурсе в Московском государственном институте электроники и математики, был заключен контракт на выполнение НИОКР по программе «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (С.Р.М.Ф.П. в НТС) в 2009-2010 гг.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано пятнадцать печатных работ, в том числе 2 рецензируемые статьи в центральной печати и получен 1 патент РФ на полезную модель.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 117 наименований. Текст диссертации изложен на 155 страницах, включая 27 рисунков, 8 таблиц и 5 приложений.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отмечены научная новизна, практическая ценность и результаты, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен обзор серийно выпускаемой, простой по конструкции и недорогой переносной газоаналитической аппаратуры, который показал, что в настоящее время наибольшее распространение получили газоанализаторы с термохимическими, электрохимическими и полупроводниковыми датчиками. Однако такие датчики характеризуются низкой избирательностью при анализе многокомпонентных газовых смесей, что является причиной возникновения погрешностей метода измерения. Такие погрешности можно снизить несколькими способами, например, за счет извлечения неизмеряемых компонентов из газовой смеси с помощью специальных фильтров-поглотителей или при включении двух идентичных датчиков по дифференциальной схеме.

Способ, при котором выходной сигнал датчика является функцией не только состава анализируемой смеси, но и какого-либо периодически изменяющегося параметра, является наиболее привлекательным для снижения погрешностей метода измерения. Причем изменение параметра должно приводить к нелинейным изменениям чувствительности датчика к анализируемым загрязнителям воздуха. В этом случае значения выходного сигнала датчика  $U_i$  могут быть представлены системой линейно независимых функциональных зависимостей от концентрации присутствующих в воздухе загрязнителей  $C_j$  и изменяющегося во времени  $t$  параметра  $\varphi(t_i)$ :

$$U_i = f(C_1, C_2, \dots, C_j, \varphi(t_i)), \quad (1)$$

где:  $i$  – номер измеренного значения выходного сигнала;  $j$  – номер компонента анализируемой газовой смеси.

Поскольку выходной сигнал датчика несет повышенный объем информации, применение такого способа можно использовать для определения концентрации нескольких компонентов газовой смеси с помощью одного датчика.

Анализ литературных источников позволил сформулировать требования, которым должен соответствовать датчик, предназначенный для одновременного измерения концентрации нескольких загрязнителей воздуха:

- датчик должен быть чувствителен ко всем типам подлежащих анализу загрязнителей;

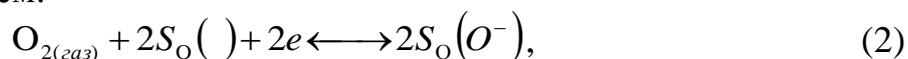
- чувствительность датчика к загрязнителям должна зависеть от какого-либо регулируемого параметра, которым можно целенаправленно управлять;
- при изменении регулируемого параметра чувствительность датчика к разным загрязнителям должна изменяться линейно независимо.
- датчик должен работать без использования расходных материалов;
- датчик должен обладать низкой стоимостью, большим сроком службы, надежностью, простотой эксплуатации и обслуживания.

По результатам анализа современных датчиков, применяемых в приборах газового анализа, сделан вывод, что наиболее полно выше сформулированным требованиям соответствует полупроводниковый газовый датчик. Регулируемым параметром, который можно изменять для повышения избирательности измерения таким датчиком, является температура нагрева его чувствительного слоя.

Таким образом, на основе проведенного обзора литературы показана возможность создания газоанализатора, позволяющего с помощью одного полупроводникового датчика измерять концентрации несколько загрязнителей, что упрощает конструкцию и снижает стоимость прибора.

**Во второй главе** рассмотрен принцип действия полупроводникового датчика, основанный на изменении электропроводности полупроводникового материала при адсорбции на его поверхности молекул различных загрязнителей. На величину электропроводности датчика также оказывает влияние температура нагрева его чувствительного слоя.

Основной теорией, объясняющей процессы, происходящие на поверхности полупроводника, является теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Согласно этой теории при помещении полупроводникового датчика в воздушную среду на его поверхностных центрах адсорбируется кислород в молекулярной или атомарной форме. При этом кислород, выступая в роли акцепторов, захватывает электроны из зоны проводимости полупроводника, в результате чего поверхность приобретает отрицательный заряд, что описывается выражением:



где:  $O_{2(газ)}$  – молекула кислорода в газовой фазе;  $S_o( )$  – свободный поверхностный центр адсорбции кислорода;  $S_o(O^-)$  – адсорбированный атом кислорода;  $e$  – электрон проводимости в приповерхностной области.

В приповерхностном слое концентрация свободных носителей заряда уменьшается и образуется область пространственного заряда (ОПЗ), обедненная электронами. Перераспределение свободных носителей заряда в полупроводнике приводит к изгибу энергетических зон и возникновению потенциального барьера, как показано на рис. 1 (а), который затрудняет движение носителей заряда. Проводимость полупроводника уменьшается.

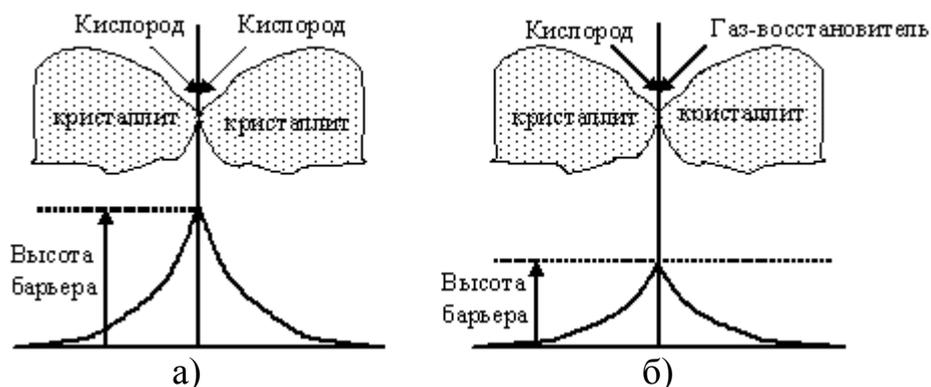


Рис.1. Модель потенциального барьера на границах поликристаллических частиц оксида полупроводника в отсутствие газа-восстановителя (а) и в присутствии газа-восстановителя (б)

При появлении в воздухе газа-восстановителя происходит его окисление с участием предварительного адсорбированного кислорода. При этом газ-восстановитель, выступая в роли донора, отдает электроны проводимости в приповерхностный обедненный слой. В результате этого ширина ОПЗ уменьшается, высота потенциального барьера снижается, как представлено на рис.1 (б), и электропроводность полупроводника увеличивается.

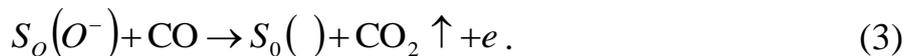
Таким образом, при нахождении газового полупроводникового датчика в воздушной среде на его поверхности адсорбируется кислород, вызывая снижение электропроводности чувствительного слоя. Адсорбция из воздуха поверхностью полупроводника загрязнителя, являющегося газом-окислителем, приводит к дальнейшему снижению его электропроводности, а адсорбция газов-восстановителей – к увеличению. Вид выражений адсорбционного равновесия для газов, обладающих восстановительными и окислительными свойствами, идентичен.

При химическом взаимодействии адсорбированного кислорода с загрязнителем, последний может диссоциировать на разное число атомов. От количества этих атомов зависит число поверхностных центров, необходимых для адсорбции загрязнителя и вид выражения, описывающего адсорбционное равновесие. Поэтому при выводе универсального выражения математической модели целесообразно рассмотреть газы-загрязнители, один из которых в процессе адсорбции диссоциирует на атомы, а другой – нет.

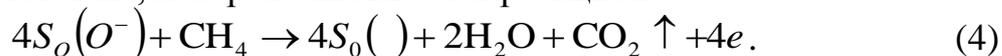
В данной работе анализировался состав воздушных смесей, содержащих такие загрязнители, как метан и оксид углерода. Метан при адсорбции на полупроводнике диссоциирует на четыре атома и является наиболее распространенным углеводородом, присутствующим на энергетических, нефтеперерабатывающих и газодобывающих производствах. Оксид углерода при адсорбции не диссоциирует, является продуктом неполного сгорания топлива, широко распространен и оказывает токсическое действие на человека.

Величина адсорбции молекул загрязнителей зависит от температуры нагрева чувствительного слоя полупроводникового датчика. Для каждого загрязнителя существует своя характерная температура, при которой его адсорбция на поверхности полупроводника максимальна. Например, при

повышении температуры чувствительного слоя до 400 К на поверхности полупроводника преимущественно адсорбируются молекулы оксида углерода согласно реакции:



При нагреве полупроводника до 500 К, на его поверхности преобладает адсорбция молекул метана, которая описывается реакцией:



Как видно из выражений (3) и (4), в результате взаимодействия газовых молекул с адсорбированным кислородом образуется продукт ( $CO_2$ ), десорбирующийся в газовую фазу. При этом освобождается поверхностный центр для последующей адсорбции кислорода.

На рис.2. представлена зависимость величины адсорбции выбранных загрязнителей от температуры нагрева чувствительного слоя полупроводника согласно данным обзора литературы.

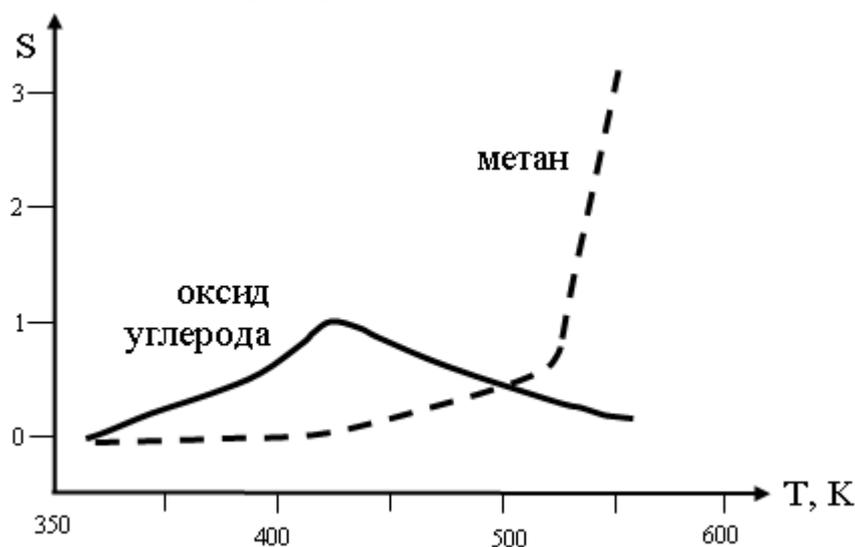


Рис. 2. График зависимости изменения электропроводности датчика от температуры его чувствительного слоя в присутствии загрязнителей воздуха

Из рис.2 видно, что реакция полупроводникового датчика на присутствие в воздухе оксида углерода максимальна при температурах около 400 К, тогда как преобладающее влияние наличия метана проявляется при более высоких температурах.

Таким образом, анализ процесса адсорбции загрязнителей воздуха на полупроводниках показал, что вид выражений адсорбционного равновесия для газов, обладающих восстановительными и окислительными свойствами, идентичен. Выражение, описывающее адсорбционное равновесие для молекул газов, занимающих несколько поверхностных центров полупроводника, усложняется. Поэтому при разработке универсальной математической модели датчика необходимо использовать загрязнители, описываемые разными видами выражений адсорбционного равновесия, например, метан и оксид углерода.

**В третьей главе** представлена разработка математической модели, описывающей зависимость электропроводности полупроводникового датчика

от температуры нагрева его чувствительного слоя и концентрации загрязнителей в воздухе.

Адсорбция молекул оксида углерода и метана на поверхности полупроводника происходит согласно реакциям (3) и (4), соответственно. Адсорбционное равновесие этих процессов с учетом предварительной адсорбции кислорода (2) имеет вид:

$$k_1 C_{O_2} n_1^2 (N - N_0)^2 - k_{-1} N_0^2 = k_2 N_0 C_{CO}; \quad (5)$$

$$k_1 C_{O_2} n_2^2 (N - N_0)^2 - k_{-1} N_0^2 = k_3 N_0^4 C_{CH_4}, \quad (6)$$

где:  $n_1, n_2$  – концентрации электронов проводимости на поверхности полупроводника в присутствии оксида углерода или метана, соответственно;  $k_1, k_2, k_3$  – константы скоростей адсорбции кислорода, оксида углерода и метана;  $k_{-1}$  – константа скорости десорбции кислорода;  $C_{O_2}, C_{CO}, C_{CH_4}$  – концентрации кислорода, оксида углерода и метана;  $N$  – общая концентрация доступных для адсорбции кислорода поверхностных центров;  $N_0$  – концентрация адсорбированных на поверхности полупроводника атомов кислорода.

Согласно положениям зонной теории электропроводность полупроводника определяется количеством свободных носителей заряда. Поэтому реакцию полупроводникового датчика в виде изменения электропроводности на присутствие газового компонента в воздухе выражаем разностью концентрации электронов проводимости в присутствии и отсутствии газа-восстановителя.

Как показал обзор литературы, изменение выходного сигнала полупроводникового датчика при одновременном действии двух газ-восстановителей ранее рассмотрено не было. Согласно теории Ленгмюра при одновременном нахождении молекул оксида углерода и метана в воздухе их адсорбция осуществляется линейно независимо на разных поверхностных центрах. Адсорбционное равновесие такой системы описываем выражением:

$$k_1 C_{O_2} n_3^2 (N - N_0)^2 - k_{-1} N_0^2 = k_2 (N_0 - N_{CO} - N_{CH_4}) C_{CO} + k_3 (N_0 - N_{CO} - N_{CH_4})^4 C_{CH_4}, \quad (7)$$

где:  $n_3$  – концентрация электронов проводимости в присутствии двух газ-восстановителей;  $N_{CO}$  – концентрация адсорбированных молекул оксида углерода;  $N_{CH_4}$  – концентрация адсорбированных молекул метана.

Полученное из (7) выражение, описывающее изменение электропроводности полупроводникового датчика в случае присутствия в воздухе двух загрязнителей, имеет вид:

$$S = \sqrt{P_1 C_{CO} \exp(-P_2/T) + P_3 C_{CH_4} \exp(-P_4/T)} - \sqrt{P_5 \exp(-P_6/T)}, \quad (8)$$

$$\text{где: } P_1 = \frac{k_{02} N_0}{k_{01} C_{O_2} (N - N_0)^2}; \quad P_2 = \frac{E_{акмCO} + E_{адсO}}{k}; \quad P_3 = \frac{k_{03} N_0^4}{k_{01} C_{O_2} (N - N_0)^2};$$

$$P_4 = \frac{E_{акмCH_4} + E_{адсO}}{k}; \quad P_5 = \frac{k_{-01} N_0^2}{k_{01} C_{O_2} (N - N_0)^2}; \quad P_6 = \frac{E_{дес} + E_{адсO}}{k}. \quad (9)$$

где:  $E_{акмO}, E_{акмCO}, E_{акмCH_4}$  – энергия активации адсорбции кислорода, оксида углерода и метана;  $E_{дес}$  – энергия активации десорбции;  $k_{01}, k_{-01}, k_{02}, k_{03}$  –

коэффициенты пропорциональности, входящие в константы скоростей соответствующих химических реакций;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Математическая модель (8) содержит параметры  $P_i$ , которые индивидуальны для каждого газа. Для разных датчиков даже одного типа эти параметры будут иметь различные численные значения, поскольку определяющие их величины значения  $N$ ,  $N_0$ ,  $E_{адсО}$ ,  $E_{десО}$  зависят от структуры и пространственной неоднородности расположения центров адсорбции на поверхности полупроводника. Поэтому нахождение численных значений  $P_i$  возможно только экспериментальным путем.

Обзор полупроводниковых датчиков различных производителей показал перспективность датчиков фирмы «Figaro», которые отличаются невысокой стоимостью и доступностью, обладая при этом неплохими метрологическими характеристиками. Экспериментально исследовались температурные, динамические и газочувствительные характеристики датчиков TGS-2600, TGS-2442-B00, TGS-2611 и TGS-3870. Для реализации разрабатываемого способа был выбран датчик TGS-3870, который чувствителен к присутствию в воздухе оксида углерода и метана, обладает достаточным для решения поставленных задач быстродействием, отличается высокой долговременной стабильностью характеристик чувствительности и устойчивостью к перегрузкам входного воздействия.

Для проведения экспериментов была создана экспериментальная установка. Полученная с ее помощью зависимость выходного сигнала датчика TGS-3870 от температуры для различных концентраций оксида углерода и метана представлена на рис.3.

По результатам экспериментальных исследований выявлена зависимость параметров  $P_i$  от концентрации газов. Из-за невозможности теоретического определения вида этой зависимости было принято решение аппроксимировать данные параметры полиномом вида:

$$P = a_0 + a_1 C_{CO} + a_2 C_{CH_4} + a_3 C_{CO} C_{CH_4} \quad (10)$$

В итоге для исследуемого образца датчика TGS-3870 были получены следующие выражения, описывающие зависимость параметров  $P_i$  от концентрации загрязнителей воздуха:

$$\begin{aligned} P_1 &= 786,4 + 2,41C_{CO} + 3,18C_{CH_4} - 0,003C_{CO}C_{CH_4}, \\ P_2 &= 4351,4 + 0,996C_{CO} + 1,76C_{CH_4} - 0,0017C_{CO}C_{CH_4}, \\ P_3 &= -12917 - 34C_{CO} + 23,22C_{CH_4} - 0,019C_{CO}C_{CH_4}, \\ P_4 &= 8470,56 - 4,578C_{CO} + 0,24C_{CH_4} + 0,00014C_{CO}C_{CH_4}, \\ P_5 &= -7009841,161 + 64378,758C_{CO} + 1279,64C_{CH_4} - 7,016C_{CO}C_{CH_4}, \\ P_6 &= 11918,65 - 47,46C_{CO} - 3,46C_{CH_4} + 0,0074C_{CO}C_{CH_4}. \end{aligned} \quad (11)$$

Экспериментальная проверка адекватности модели (8) с учетом вычисленных параметров (11) показала, что погрешность модели в среднем не превышает 10,5 %.

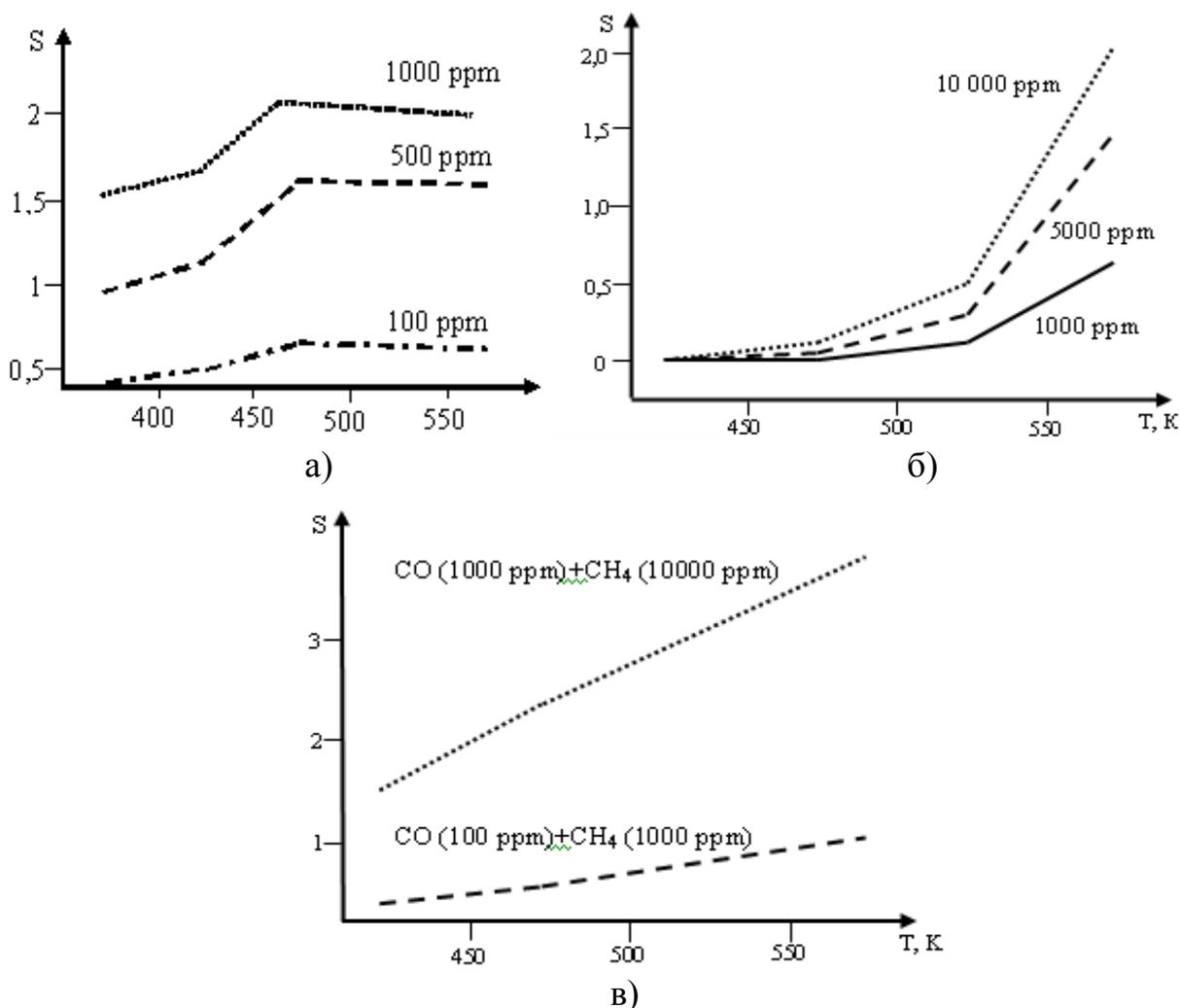


Рис. 3. Зависимость выходного сигнала датчика TGS-3870 от температуры нагрева при различных концентрациях загрязнителей: (а): CO (100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm); (б): CH<sub>4</sub> (1000 ppm, 5000 ppm, 10000 ppm); (в): CO (1000 ppm) и CH<sub>4</sub> (10000 ppm); CO (100 ppm) и CH<sub>4</sub> (1000 ppm).

Результаты третьей главы показывают, что разработанные модели могут использоваться при проектировании газоаналитической аппаратуры на основе полупроводникового датчика.

**Четвертая глава** посвящена разработке способа снижения погрешностей метода измерений при анализе многокомпонентных газовых смесей газоанализатором с полупроводниковым датчиком.

При модуляции температуры нагрева чувствительного слоя полупроводникового газового датчика по периодическому закону получаем выходной сигнал датчика в виде периодически изменяющейся функции времени. Повышение избирательности измерения одним полупроводниковым датчиком возможно, если значение выходного сигнала датчика не выражается одной численной величиной и содержит количество информации, достаточное для вычисления концентрации нескольких компонентов анализируемой газовой смеси. Для получения ряда числовых значений этой функции используем преобразование Фурье. Разложение выходного сигнала полупроводникового

газового датчика в ряд Фурье будет содержать синусные и косинусные составляющие первой, второй и более высоких гармоник. Амплитуды косинусных и синусных гармонических составляющих выходного сигнала (8) полупроводникового датчика, описываются выражениями:

$$A_i = \frac{2}{T_{II}} \int_0^{T_{II}} \left[ \sqrt{P_1 C_{CO} \exp\left(-\frac{P_2}{T_0 + \Delta T \sin(\omega t)}\right) + P_3 C_{CH_4} \exp\left(-\frac{P_4}{T_0 + \Delta T \sin(\omega t)}\right) - \sqrt{P_5 \exp\left(-\frac{P_6}{T_0 + \Delta T \sin(\omega t)}\right)}} \right] \cos(i\omega t) dt \quad (12)$$

$$B_i = \frac{2}{T_{II}} \int_0^{T_{II}} \left[ \sqrt{P_1 C_{CO} \exp\left(-\frac{P_2}{T_0 + \Delta T \sin(\omega t)}\right) + P_3 C_{CH_4} \exp\left(-\frac{P_4}{T_0 + \Delta T \sin(\omega t)}\right) - \sqrt{P_5 \exp\left(-\frac{P_6}{T_0 + \Delta T \sin(\omega t)}\right)}} \right] \sin(i\omega t) dt \quad (13)$$

Решение интегралов (12), (13) с рядом допущений позволило определить выражения, описывающие амплитуды первой, второй и третьей гармонических составляющих сигнала (8):

$$B_1 = -\frac{1}{\Delta T} [P_1 C_1 P_2 + P_3 P_4 C_2 - P_5 P_6]. \quad (14)$$

$$A_2 = \frac{20}{\pi \Delta T^2} [P_1 C_{CO} P_2 (P_2 + T_0) + P_3 P_4 C_{CH_4} (P_4 + T_0) - P_5 P_6 (P_6 + T_0)]. \quad (15)$$

$$B_3 = \frac{1}{\Delta T^3} [P_1 C_{CO} P_2 (4P_2^2 + 8P_2 T_0 - T^2 + 4T_0^2) + P_3 P_4 C_2 (4P_4^2 + 8P_4 T_0 - T^2 + 4T_0^2) - P_5 P_6 (4P_6^2 + 8P_6 T_0 - T^2 + 4T_0^2)]. \quad (16)$$

$$B_2 = 0, \quad A_1 = 0, \quad A_3 = 0. \quad (17)$$

Экспериментально измеренные значения гармоник сигнала, полученные в присутствии 1000 ppm метана и 100 ppm оксида углерода, имеют следующие значения:  $A_1=0,0035$ ;  $A_2=0,782$ ;  $A_3=0,0073$ ;  $B_1= - 3,05$ ;  $B_2= - 0,015$ ;  $B_3= 1,87$ . Расчет амплитуд гармонических составляющих для аналогичных концентраций оксида углерода и метана с использованием выражений (14), (15), (16) и (17) показал следующие величины амплитуд:  $A_1=0$ ,  $A_2=0,765$ ,  $A_3=0$ ,  $B_1= -2,92$ ,  $B_2= 0$ ,  $B_3= 1,78$ .

Таким образом, полученные теоретическим путем значения  $A_i$  и  $B_i$  совпадают с экспериментальными данными с приведенной погрешностью не более 5 %.

Для дальнейших расчетов были выбраны величины амплитуд первой и третьей гармоник синусных составляющих  $B_1$  и  $B_3$ , поскольку их величины наиболее значимы среди всех измеренных значений. Получаем систему уравнений, в которой неизвестными величинами являются концентрации анализируемых газов. Вычисление концентраций производится численным решением системы уравнений (14) и (16).

Кроме повышения избирательности измерений полупроводниковым датчиком, применение описанного способа благодаря использованному синхронному детектированию позволяет минимизировать аддитивные составляющие инструментальных погрешностей.

**В пятой главе** представлена разработка прибора, реализующего предложенный способ повышения избирательности анализа загрязнителей воздуха.

Структурная схема устройства для определения состава газовой смеси представлена на рис. 4. В конструкцию разрабатываемого прибора входят следующие основные элементы: полупроводниковый газовый датчик (Д), схема управления нагревом датчика на операционном усилителе (ОУ), аналого-цифровой преобразователь (АЦП), микроконтроллер (МК), персональный компьютер (ПК).

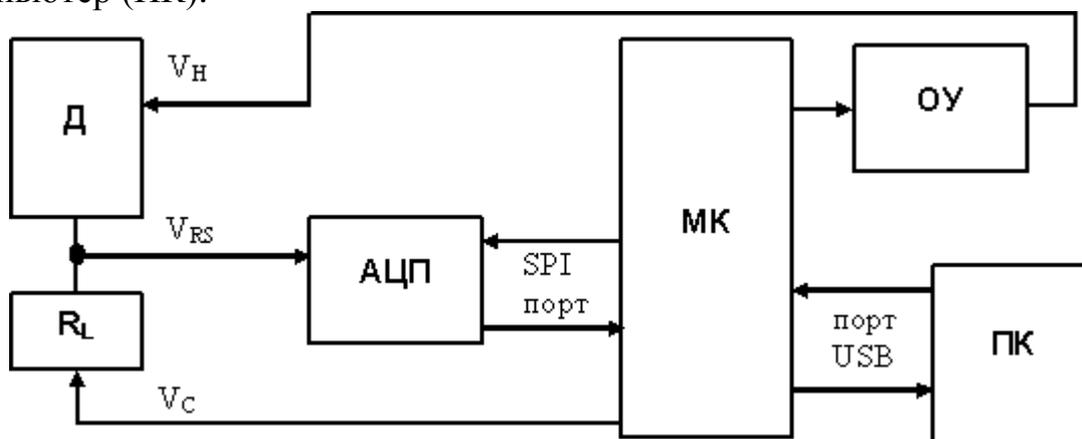


Рис.4. Структурная схема устройства определения состава газовой смеси

Программы, управляющие работой МК и ПК, написаны на языке программирования Си. Пользователь ПК управляет режимами работы макета газоанализатора при помощи диалоговых окон.

Для управления цепями нагрева чувствительного слоя газового датчика ПК передает на МК команду об установлении периода, длительности и амплитуды нагревающих импульсов.



Рис.5. Окно управления нагревом

При помощи представленного на рис. 5 окна «Настройка» через ПК возможно редактирование параметров нагрева. Импульсы нагрева формируются схемой ОУ под управлением МК. Измерение выходного сигнала датчика ( $V_{RS}$ ) осуществляется АЦП и через последовательный порт SPI цифровой код измеренного сигнала передается в МК.

Полученные данные заносятся в память МК и передаются в ПК через USB-порт. Результаты измерений заносятся в файл Excel ПК. Вычисление концентрации загрязнителей выполняется ПК под управлением программных

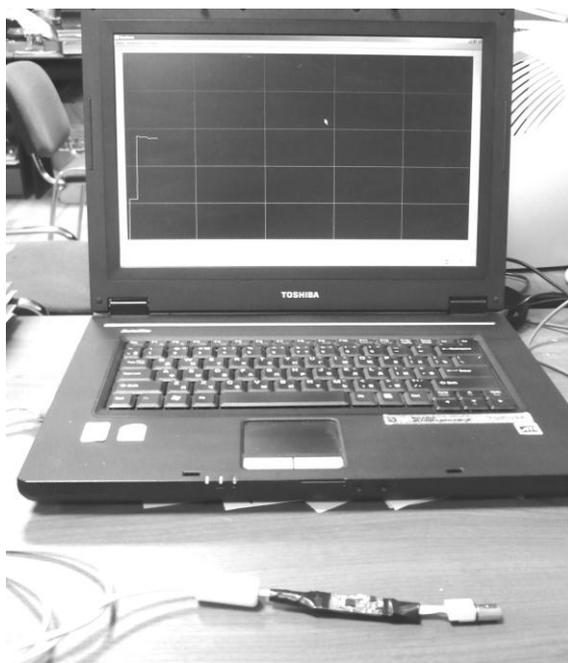


Рис.6. Внешний вид газоанализатора

средств Microsoft Office. Внешний вид устройства, реализующего структуру рис. 4 приведен, на рис. 6.

Проверка предложенного в предыдущей главе способа снижения погрешностей метода измерений при определении концентрации метана и оксида углерода в воздухе была проведена с помощью разработанного макета газоанализатора. Результаты анализа состава специально приготовленных смесей воздуха с оксидом углерода и метаном для случаев рекомендованного изготовителем включения датчика TGS-3870 и при использовании предложенного способа снижения погрешностей, приведены в таблице 1.

Взаимное влияние каналов измерения концентраций загрязнителей воздуха

Таблица 1

Газовая смесь		До применения способа				После применения способа			
		Показания		Основная приведенная погрешность, %		Показания		Основная приведенная погрешность, %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_{CO}$	$C_{CH_4}$	$C_{CO}$	$C_{CH_4}$	$C_{CO}$	$C_{CH_4}$	$C_{CO}$	$C_{CH_4}$	$C_{CO}$	$C_{CH_4}$
0	1000	21	1000	2,1	-	18	1000	1,8	-
0	5000	240	5000	4,8	-	42	5000	4,2	-
0	10000	1250	10000	12,5	-	67	10000	6,7	-
20	0	20	40	-	0,4	20	70	-	0,7
100	0	100	380	-	3,8	100	210	-	2,1
1000	0	1000	10700	-	107	1000	450	-	4,5
0	0	15	20	1,5	0,2	17	40	1,7	0,4
100	1000	118	1290	1,8	2,9	104	1040	0,4	0,4
1000	10000	1121	17230	12,1	72,3	1064	9490	6,4	5,1

Результаты анализа погрешности метода измерения, возникающей при воздействии неизмеряемого компонента газовой смеси на результат измерений для типового включения датчика и для случая использования предложенного способа приведены в таблице 2.

Типовая схема включения полупроводникового датчика		Предложенный способ обработки информации	
Канал $C_{CO}$	Канал $C_{CH_4}$	Канал $C_{CO}$	Канал $C_{CH_4}$
12,5	107	6,7	4,5

Экспериментальная проверка разработанного способа подтвердила его эффективность. Улучшение избирательности измерений по каналу измерения концентрации оксида углерода составило 1,8 раз, а по каналу измерения концентрации метана – 23,8 раза.

Испытания макета разработанного прибора показали существенную зависимость результатов измерений от температуры окружающей среды. Для снижения влияния изменения температуры окружающей среды был предложен способ стабилизации температуры корпуса полупроводникового датчика. Для его реализации к корпусу датчика прикреплялся нагревающий элемент и датчик температуры, подключенные к схеме управления. Схема управления формирует напряжение на нагревающем элементе таким образом, чтобы выходной сигнал датчика температуры был постоянным и равным  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Использование способа позволило снизить погрешность измерений в 8,7 раза при колебаниях температуры окружающей среды в диапазоне от 10 до  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. По результатам обзора и анализа существующих современных методов и приборов измерения концентраций газов доказана перспективность использования полупроводниковых газовых датчиков для создания недорогих, малогабаритных приборов. При модуляции температуры нагрева чувствительного слоя одного полупроводникового датчика возможно создание газоанализатора, способного одновременно измерять концентрации нескольких загрязнителей в воздухе.

2. На основе изучения физико-химических процессов, происходящих на поверхности полупроводника при адсорбции на его поверхности молекул различных загрязнителей, была разработана математическая модель полупроводникового газового датчика. Полученная математическая модель описывает зависимость изменения электропроводности полупроводникового газового датчика от концентрации одновременно присутствующих в воздухе различных загрязнителей и от температуры нагрева чувствительного слоя датчика. В модель входят параметры, которые определяются для каждого полупроводникового датчика экспериментально-расчетными методами. Экспериментальная проверка адекватности разработанной модели для различных концентраций метана и оксида углерода в воздухе показала, что ее погрешность не превышает 10,5 %.

3. Разработанная математическая модель полупроводникового датчика позволила предложить способ снижения погрешности метода измерения,

вызываемой зависимостью изменения выходного сигнала датчика не только от концентрации анализируемых загрязнителей, но и от газовых компонентов, не подлежащих анализу. Так как способ предполагает синхронное детектирование сигнала датчика, он дополнительно позволяет снизить аддитивную составляющую инструментальной погрешности измерений. Экспериментальная проверка способа подтвердила его эффективность. Улучшение избирательности измерений по каналу измерения концентрации оксида углерода составило 1,8 раз, а по каналу измерения концентрации метана – 23,8 раза.

4. Предложен и запатентован способ снижения влияния изменений температуры окружающей среды на выходной сигнал газоанализатора, позволивший в температурном диапазоне от 10 до 40 °С снизить погрешность измерений в 8,7 раза.

5. Математические модели и предложенные рекомендации использованы при создании полупроводникового газоанализатора, предназначенного для определения концентрации метана и оксида углерода в воздухе. Макет газоанализатора внедрен в АО «Автоматика», г. Павлодар.

6. Результаты исследований используются при выполнении НИОКР «Разработка газоанализатора для контроля качества атмосферного воздуха» в рамках программы «У.М.Н.И.К.» Планируется начать разработку конструкции прибора, пригодного для серийного производства.

7. Предложенные технические рекомендации и разработанные модели применяются в Испытательной лаборатории ИНК ТПУ при проведении работ по созданию измерительного комплекса физико-химических факторов рабочего места.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Гусельников М.Э., Кротова Ю.В. Использование компьютерных технологий для повышения точности анализа состава газовых смесей// Инновации в условиях развития информационно-коммуникационных технологий: Материалы научно-практической конференции. - М: МИЭМ, 2006. - с. 245-248.
2. Гусельников М.Э., Кротова Ю.В. Алгоритмы повышения информационной способности приборов газового анализа// Инновации в условиях развития информационно-коммуникационных технологий: Материалы научно-практической конференции. - М: МИЭМ, 2007. - с.189-191
3. Кротова Ю.В. Полупроводниковый газоанализатор// Проблемы геологии и освоения недр: Труды XI Международного научного симпозиума им. Академика М.А.Усова. – Томск: Издательство НТЛ, 2007. - с.650-653.
4. Anischenko J.V., Guselnikov M.E. The method of decreasing of additional errors of semiconductor gas sensor// The proceedings of the 3d International Symposium on Forum on Strategic Technologies IFOST-2008. - Novosibirsk: Novosibirsk State Technical University Russia, 2008. - p. 608-610.
5. Гусельников М.Э., Кротова Ю.В. Разработка полупроводникового газоанализатора// Безопасность жизнедеятельности, - М., 2008.- №1. - с.50-52.

6. Анищенко Ю.В., Емельянов Д.С. Измерительный комплекс параметров окружающей среды// Современные техника и технологии: Материалы 14 международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, - Томск: издательство ТПУ, 2008. - с.131-132.
7. Анищенко Ю.В. Перспективность использования полупроводниковых газовых датчиков// Энергия молодых – экономике России: Труды IX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Часть 3. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008.- с.269-271.
8. Гусельников М.Э., Анищенко Ю.В., Анищенко М.В. Алгоритм снижения методических погрешностей газоаналитической измерительной системы// Инновации в условиях развития информационно-коммуникационных технологий: Материалы научно-практической конференции. - М: МИЭМ, 2008. - с. 96-98.
9. Анищенко Ю.В., Гусельников М.Э. Анализ взрывоопасной среды энергетических объектов// Энергетика: экология, надежность, безопасность: Материалы 14 Всероссийской научно-технической конференции.- Томск: Изд-во ТПУ, 2008. -с.133-134.
10. Анищенко Ю.В. Испытание газоанализатора при оценке воздушной среды в животноводческом комплексе// Проблемы геологии и освоения недр: труды 13 Международного научного симпозиума им. Академика М.А.Усова. – Томск: Издательство НТЛ, 2009. - с.769-770.
11. Анищенко Ю.В., Гусельников М.Э. Контроль аварийных выбросов в атмосферу// Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Специальный выпуск «Безопасность. Технологии. Управление».- Самара: Издательство Самарского научного центра РАН, 2009.- с.9-14.
12. Анищенко Ю.В. Экономические аспекты газового анализа// Энергия молодых – экономике России: Труды X Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Часть 3. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009.-с.135-137.
13. Анищенко Ю.В. Метод повышения селективности измерения состава газовой смеси полупроводниковыми датчиком// Энергетика: экология, надежность, безопасность: Материалы 15 Всероссийской научно-технической конференции.- Томск: Изд-во ТПУ, 2009.-с.137-139.
14. Анищенко Ю.В. Математическая модель полупроводникового датчика оксида углерода в воздухе // Энергия молодых – экономике России: Труды XI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Часть 3. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010 (в печати).
15. Гусельников М.Э., Анищенко Ю.В. Полупроводниковый газоанализатор. Решение о выдачи патента на полезную модель №2010132459/29 от 02.08.2010 г.