

ИНФОРМАТИКА И ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ COMPUTER SCIENCE AND ENGINEERING SCIENCES

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И УПРАВЛЕНИЕ В ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ MODELLING OF PROCESSES AND MANAGEMENT IN TECHNICAL SYSTEMS

УДК 621.317.444

**И. О. Оробей, В. В. Сарока, Д. А. Гринюк,
Н. М. Олиферович, М. А. Анкуда**

Белорусский государственный технологический университет

АНАЛИЗАТОР КОНЦЕНТРАЦИИ NH_3 И CO

В статье рассмотрены вопросы измерения концентрации газов. При анализе концентрации газов и их смесей осуществлено определение качества и количества компонентов газовых смесей. Газовый анализ выполнен по лабораторным методикам с помощью специальных газоанализаторов. Обзор лабораторных и промышленных методов газового анализа основан на измерении физических параметров и свойств газовой среды. Наиболее перспективным методом проведения экспресс-анализа концентрации газовых смесей в промышленности является использование полупроводникового метода, при реализации которого измеряется сопротивление полупроводника (пленки или монокристалла), взаимодействующего с определяемым компонентом газовой смеси. Данный метод применяют для измерения содержания H_2 , метана, пропана, O_2 , оксидов углерода и азота и др. Минимально определяемое значение концентрации метода лежит в пределах от 0,00001 до 0,00100%. В работе описан измеритель концентрации многокомпонентных газовых смесей. Чувствительный элемент первичного измерительного преобразователя выполнен в виде слоя допированного оксида олова (IV), полученного методом магнетронного распыления металлической мишени сложного состава. Для измерения концентрации NH_3 и CO электронная схема осуществляет изменение и стабилизацию температуры резистивного слоя оксида олова в точках максимальной чувствительности к соответствующему газу. Вследствие малого теплового сопротивления чувствительного элемента и нагревателя, последний используется в качестве датчика температуры. Первичный измерительный преобразователь работает под управлением микропроцессорного контроллера и позволяет получить погрешность измерения не более 1 ppm.

Ключевые слова: измерительный преобразователь, измерение, чувствительность, концентрация, датчик, оксид.

Для цитирования: Оробей И. О., Сарока В. В., Гринюк Д. А., Олиферович Н. М., Анкуда М. А. Анализатор концентрации NH_3 и CO // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2022. № 1 (254). С. 50–57.

I. O. Orobei, V. V. Saroka D. A. Hryniuk, N. M. Olinerovich, M. A. Ankuda
Belarusian State Technological University

ANALYZER OF NH₃ AND CO CONCENTRATION

The article discusses the issues of measuring the concentration of gases. When analyzing the concentration of gases and their mixtures, the qualitative detection and quantitative determination of the components of gas mixtures is carried out. Gas analysis is carried out according to laboratory methods using special gas analyzers. A review of laboratory and industrial methods of gas analysis based on the measurement of physical parameters and properties of the gaseous medium has been carried out. The most promising method for express analysis of the concentration of gas mixtures in industry is the use of a semiconductor method, in the implementation of which the measurement of the resistance of a semiconductor (film or single crystal) interacting with the determined component of the gas mixture is carried out. This method is used to measure the content of H₂, methane, propane, O₂, carbon and nitrogen oxides, etc. The minimum determined value of the concentration of the method lies in the range from 0.00001 to 0.00100%. The paper describes a concentration meter for multicomponent gas mixtures. The sensitive element of the primary measuring transducer is made in the form of a layer of doped tin oxide (IV), obtained by magnetron sputtering of a metal target of complex composition. To measure the concentration of NH₃ and CO, the electronic circuit changes and stabilizes the temperature of the resistive tin oxide layer at the points of maximum sensitivity to the corresponding gas. Due to the low thermal resistance of the sensing element and the heater, the latter is used as a temperature sensor. The primary measuring transducer operates under the control of a microprocessor controller and allows to obtain a measurement error of no more than 1 ppm.

Key words: measuring transducer, measurement, sensitivity, concentration, sensor, oxide.

For citation: Orobei I. O., Saroka V. V., Hryniuk D. A., Olinerovich N. M., Ankuda M. A. Analyzer of NH₃ and CO concentration. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematic. Informatics*, 2022, no. 1 (254), pp. 50–57 (In Russian).

Введение. Газовый анализ – это качественное обнаружение и количественное определение компонентов газовых смесей. Газовый анализ может проводиться как по лабораторным методам, так и с помощью специальных газоанализаторов. Как правило, методы газового анализа основаны на измерении физических параметров и свойств среды (например, электрической проводимости, магнитной восприимчивости, теплопроводности, оптической плотности, коэффициента рассеяния и так далее), значения которых зависят от концентраций определяемых компонентов. Существуют избирательные и неизбирательные методы измерения. В неизбирательных методах проводится измерение свойств пробы (например, плотности или теплопроводности), которые зависят от относительного содержания всех компонентов пробы. Поэтому такие методы могут применяться для анализа бинарных и псевдобинарных газовых смесей, в которых варьируется содержание только определяемого компонента, а соотношение концентраций остальных компонентов не изменяется. В избирательных методах измеряемое свойство пробы зависит преимущественно от содержания определяемого компонента.

По характеру измеряемого физического параметра методы газового анализа можно разделить на механические, акустические, тепловые,

магнитные, оптические, ионизационные, масс-спектрометрические, электрохимические, полупроводниковые.

К механическим методам относится волюмоманометрический метод, основанный на измерении объема или давления газовой пробы после химического воздействия на нее, которое может заключаться, например, в последовательном поглощении компонентов анализируемого газа подходящими реагентами в поглотительных сосудах. Минимально определяемые концентрации (МОК) от 0,001 до 0,010%.

К механическим методам также относят пневматический метод (аэростатический и аэродинамический). В первом случае измеряют плотность газовой смеси, во втором – зависящие от плотности и вязкости параметры таких процессов, как дросселирование газовых потоков, взаимодействие струй, вихреобразование и т. д. Эти методы применяют для анализа бинарных и псевдобинарных смесей, например для определения H₂ в воздухе или в этилене, CO₂ в инертных газах, Cl₂ в H₂ и т. д. МОК метода – от 0,01 до 0,10%.

Акустические методы основаны на измерении поглощения или скорости распространения звуковых и ультразвуковых волн в газовой смеси. Методы не избирательны и применяются, в частности, для определения CH₄, O₂, H₂ в би-

нарных и псевдобинарных смесях. МОК метода – от 0,001 до 0,100%.

Тепловые методы основаны на измерении теплопроводности газовой смеси (термокондуктометрический метод) или теплового эффекта радиации с участием определяемого компонента (термохимический метод). Термокондуктометрическим методом находят содержание, например, He , CO_2 , H_2 , CH_4 в бинарных и псевдобинарных смесях. МОК метода – от 0,01 до 0,10%. Термохимический метод используют для избирательного определения CO , CH_4 , O_2 , H_2 , контроля в воздухе взрывоопасных и пожароопасных примесей (смесей газообразных углеводородов, паров бензина и т. д.). Например, при определении метана его сжигают в присутствии катализатора (Pt и Pd на активном Al_2O_3). Количество выделившегося тепла, пропорциональное концентрации CH_4 , с помощью терморезисторов преобразуют в регистрируемый электрический сигнал. МОК метода – от 0,001 до 0,010%.

В магнитных методах измеряют физические характеристики газа, обусловленные магнитными свойствами определяемого компонента в магнитном поле. С их помощью контролируют содержание O_2 , отличающегося аномально большой парамагнитной восприимчивостью. Наиболее распространен термомагнитный метод, основанный на зависимости парамагнитной восприимчивости O_2 от его концентрации при действии магнитного поля в условиях температурного градиента. МОК метода – от 0,01 до 0,10%.

В оптических методах измеряют оптическую плотность (абсорбционные методы), интенсивность излучения (эмиссионные методы), коэффициент преломления (рефрактометрический). Абсорбционные методы, основанные на измерении селективного поглощения ИК, УФ или видимого излучения контролируемым компонентом, применяют, например, для избирательного определения NO_2 , O_3 , H_2S , SO_2 , формальдегида, фосгена, Cl_2 , паров Hg , Na , Pb и других. МОК метода – от 0,00001 до 0,01000%. Широко используется оптоакустический метод, основанный на пульсации давления газа в приемнике излучения при поглощении прерывистого потока излучения, прошедшего через анализируемый газ. Метод позволяет определять CO , CO_2 , CH_4 , NH_3 , SO_2 , ряд органических соединений. МОК метода – от 0,001 до 0,010%. Источники излучения в абсорбционных методах – лампы накаливания, ртутные, водородные, ртутно-кадмиевые, кадмиевые, нихромовые спирали.

По фотокolorиметрическому оптическому методу предварительно проводят цветную реакцию контролируемого компонента с подхо-

дящим реагентом в газовой фазе, в индикаторном реакторе или на поверхности твердого носителя (в виде ленты, таблетки, порошка) и измеряют интенсивность окраски продуктов реакции. Метод применяют также для избирательного определения оксидов азота, CO , NH_3 , ацетилена, фосгена, формальдегида и др. МОК метода – от 0,000001 до 0,001000%.

В эмиссионных оптических методах измеряют интенсивность излучения определяемых компонентов. Излучение можно возбудить электрическим разрядом (МОК метода – от 0,0001 до 0,1000%), пламенем, светом и другими источниками (при использовании лазера МОК достигает от 0,00000010 до 0,000001%). Эти методы применяют для количественного определения множества элементов и соединений.

В хемилюминесцентном методе измеряют интенсивность люминесценции, сопровождающей некоторые химические реакции в газах. Метод применяют, в частности, для определения O_3 и оксидов азота. Например, определение NO основано на его окислении озоном. МОК метода – от 0,000001 до 0,000100%.

Оптические методы, основанные на рассеянии света, получили развитие благодаря лазерной технике. Они применяются, в частности, при дистанционном контроле чистоты атмосферы для определения главным образом вредных примесей – органических соединений, оксидов азота, серы, углерода и т. д. МОК метода – от 0,000001 до 0,100000%.

Рефрактометрический метод используется для определения CO_2 , CH_4 , ацетилена, SO_2 и других в бинарных и псевдобинарных смесях. МОК метода – около 0,01%. Интерферометрический оптический метод основан на измерении смещения интерференционных полос в результате изменения оптической плотности газовой смеси при изменении концентрации определяемого компонента. Применяется, например, для определения CO_2 и CH_4 в воздухе. МОК метода – около 0,01%.

Ионизационные методы основаны на измерении электрической проводимости ионизованных газовых смесей. Ионизацию осуществляют радиоактивным излучением, электрическим разрядом, пламенем, УФ-излучением, на нагретой каталитически активной поверхности. Например, метод, основанный на измерении разницы сечений ионизации газов радиоактивным излучением, используют для анализа таких бинарных смесей, как $\text{H}_2\text{--N}_2$, $\text{N}_2\text{--CO}_2$, а также некоторых углеводородов. МОК метода – около 0,01%. Метод, основанный на ионизации органических соединений в водородном пламени, применяют для определения органических

примесей в бинарных газовых смесях и воздухе. МОК метода – около 0,00001%.

Масс-спектрометрические методы, основанные на измерении масс ионизированных компонентов анализируемого газа [1], применяют для определения инертных газов, O_2 , H_2 , оксидов углерода, азота и серы, а также неорганических, органических и металлоорганических летучих соединений. МОК метода – от 0,00001 до 0,00100%.

В электрохимических методах измеряют параметры системы, состоящей из жидкого или твердого электролита, электродов и определяемого компонента газовой смеси или продуктов его реакции с электролитом. Так, потенциометрический метод основан на зависимости потенциала индикаторного электрода от концентрации иона, полученного при растворении определяемого компонента в растворе; амперометрический – на зависимости между током и количеством определяемого компонента, прореагировавшего на индикаторном электроде; кондуктометрический – на измерении электропроводности растворов при поглощении ими определяемого компонента газовой смеси. Электрохимическими методами измеряют содержание примесей O_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 , H_2S , H_2 , Cl_2 , NH_3 , O_3 и др. МОК метода – от 0,000001 до 0,000100%.

В полупроводниковых методах измеряют сопротивление полупроводника (пленки или монокристалла), взаимодействующего с определяемым компонентом газовой смеси. Методы применяют для измерения содержания H_2 , метана, пропана, O_2 , оксидов углерода и азота, галогенсодержащих соединений и др. МОК метода – от 0,00001 до 0,00100%.

Среди методов газового анализа иногда выделяют так называемые комбинированные. К ним относятся методы, отличающиеся способами предварительного преобразования пробы (хроматография, изотопное разбавление), которые могут сочетаться с измерением различных физических параметров, а также многопараметрический вычислительный метод [1].

Цель и методика исследований. Полупроводниковые измерители концентрации, принцип действия которых основан на взаимодействии оксидов металлов с анализируемыми газами, очень перспективны для анализа количественного и качественного состава газов в различных отраслях промышленности.

Некоторым оксидам свойственна избирательность чувствительности при различных температурах, что позволяет осуществлять комплексный анализ многокомпонентных газовых смесей. В разработанном измерителе концен-

трации газовых смесей использован первичный преобразователь, чувствительный резистивный элемент которого представляет собой слой допированного оксида олова (IV), полученный методом магнетронного распыления металлической мишени сложного состава. Чувствительный слой преобразователя через диэлектрическую подложку находится в тепловом контакте с платиновым нагревательным элементом.

Для измерения концентрации NH_3 и CO электронная схема должна осуществлять изменение и стабилизацию температуры резистивного слоя оксида олова в точках максимальной чувствительности к соответствующему газу, причем из-за возникающих перекрестных помех для управления температурой нагревателя нежелательно использовать широтно-импульсную модуляцию тока нагревательного элемента. Вследствие малого теплового сопротивления между чувствительным элементом и нагревателем последний может быть использован в качестве датчика температуры.

Результаты и обсуждение. Принципиальная схема аналогового блока измерителя концентрации многокомпонентных газовых смесей приведена на рис. 1. Первичный преобразователь B_1 содержит резистивный слой допированного оксида олова R_1 и платиновый нагревательный элемент R_2 . Слой оксида олова имеет чувствительность по проводимости $\Delta\sigma / \sigma \cdot 100 = 20 \text{ \%}/\text{ppm}$ к NH_3 при объемной концентрации $C = 10 \text{ ppm}$ и температуре $190 \pm 2^\circ\text{C}$, $\Delta\sigma / \sigma \cdot 100 = 15 \text{ \%}/\text{ppm}$ к CO при объемной концентрации $C = 10 \text{ ppm}$ и температуре $250 \pm 2^\circ\text{C}$ и практически нечувствителен к NO_x в диапазоне температур от 0 до 300°C . Линейное увеличение проводимости слоя оксида олова от концентрации сохраняется вплоть до $C = 1000 \text{ ppm}$. Начальное сопротивление R_1 при отсутствии NH_3 и CO лежит в пределах $300 \pm 50 \text{ кОм}$, сопротивление нагревателя $R_2(0) = 10 \text{ Ом}$ при температуре $t = 0^\circ\text{C}$, статическая характеристика $R_2(t)$ соответствует платиновому термометру сопротивления типа $Pt100$ [2].

Измеритель концентрации работает следующим образом. Сигнал задания температуры для усилителя ошибки M_{4-1} формируется цифро-аналоговым преобразователем (ц. а. п.) M_6 под управлением контроллера, принципиальная схема которого приведена на рис. 2. Выходной сигнал D_r усилителя ошибки управляет источником тока нагревателя R_2 , выполненным на M_{2-1} , T_1 . Для определения температуры нагревателя в управляющее напряжение D_r добавлен меандр с частотой 3 кГц, вырабатываемый ключом M_{3-3} под управлением генератора M_5 .

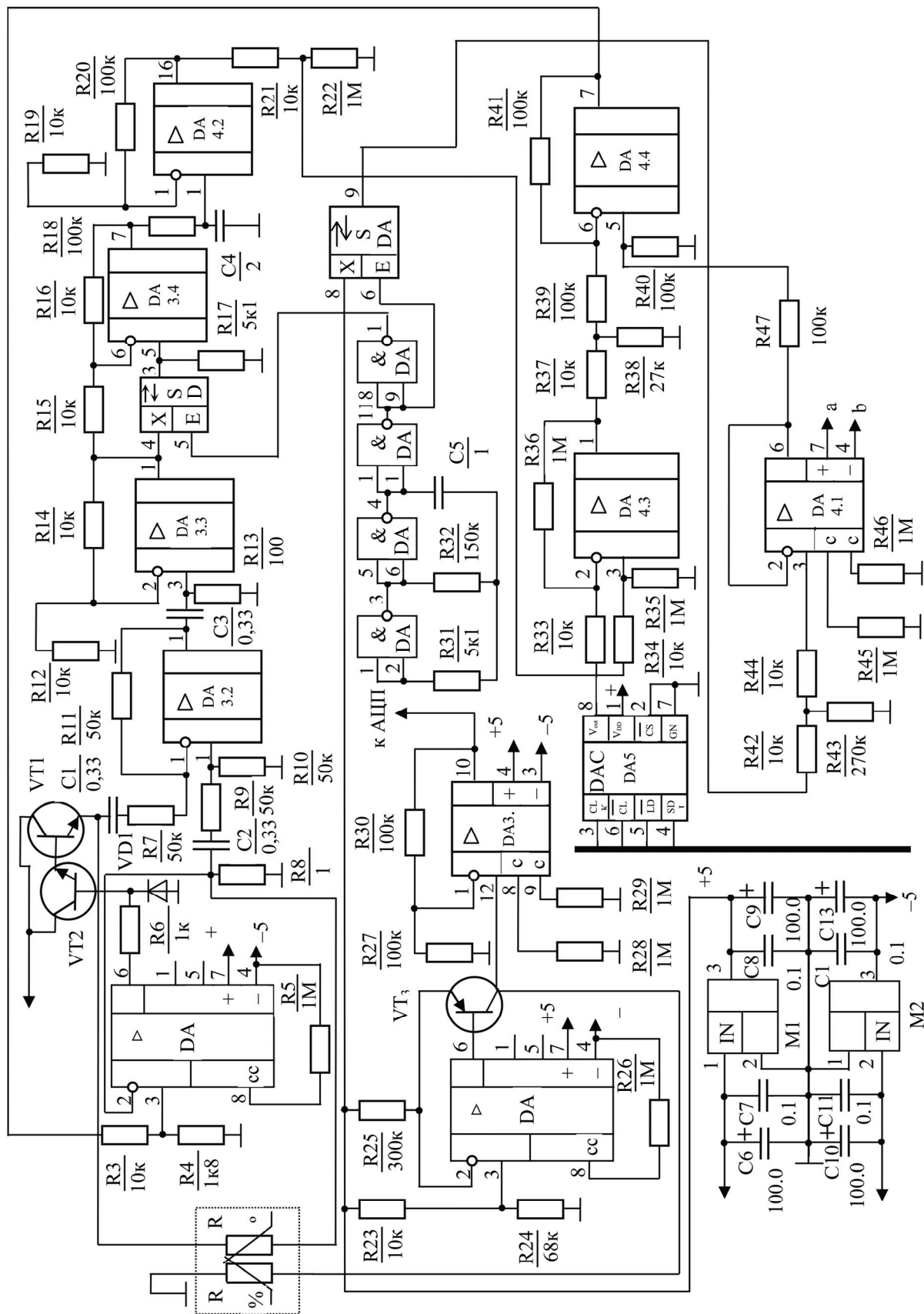


Рис. 1. Схема электрическая принципиальная аналогового блока

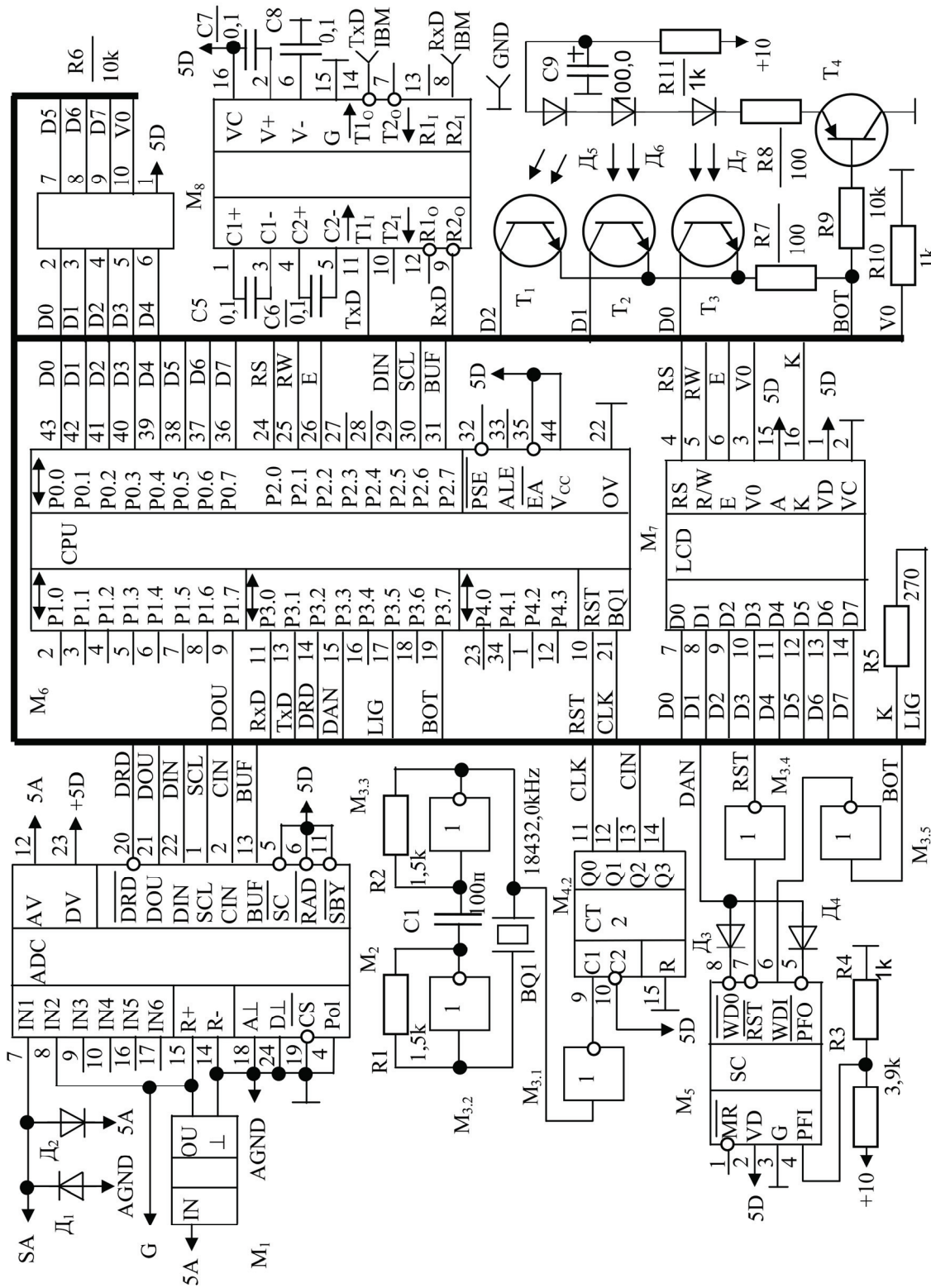


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема блока контроллера

Зависимость амплитуды меандра напряжения на R_2 от температуры определяется выражением

$$U_{mR_2}(t) = R_2(t) \cdot I_m \approx \frac{R_2(0) \cdot (1 + 3,908 \cdot 10^{-3} \cdot t - 5,775 \cdot 10^{-7} \cdot t^2)}{R_3 \cdot R_{26} \cdot (R_{22} + R_{23})} \times \frac{1,25 \cdot R_{25} \cdot R_{23} \cdot R_{32}}{R_{31} + R_{32}},$$

где I_m – амплитуда меандра тока через R_2 . Преобразование $U_{mR_2}(t)$ в напряжение, пропорциональное температуре, осуществляется дифференциальным усилителем M_{2-4} ; активным фильтром низких частот на C_1 , R_{11} , M_{2-2} ; синхронным детектором, выполненным на M_{2-3} , M_{3-2} по схеме, предложенной в [3]; усилителем на M_{4-4} .

Задающее напряжение, вырабатываемое ц. а. п. M_6 , выражается в виде

$$U_{out} = U_{mR_2}(t)(1 + R_{12}/R_{10})(1 + R_{18}/R_{17})R_9/R_6,$$

что при наклоне характеристики ц. а. п. 10^{-3} В/бит обеспечивает не менее 7 младших значащих разрядов ц. а. п. на 1°C в требуемом температурном диапазоне. Развертка задающего напряжения осуществляется циклически с двухсекундной выдержкой постоянных напряжений, соответствующих температурам 190 и 250°C , что определяется длительностью переходного процесса в системе источник тока, R_2 , R_1 . Падение напряжения на R_1 , обратно пропорциональное концентрации измеряемого газа, через буферный повторитель, выполненный на измерительном усилителе M_1 , поступает на Δ - Σ аналого-цифровой преобразователь (а. ц. п.), расположенный в микропроцессорном блоке. А. ц. п. M_2 сконфигурирован как 16-разрядный в диапазоне 0 – $1,25$ В с источником опорного напряжения M_1 , генератор на M_3 , M_{4-2} , монитор питания со сторожевым таймером M_5 , однокристалльный микроконтроллер с памятью

программ M_6 , индикатор M_7 , приемопередатчик сигналов интерфейса RS-232 M_8 и оптоэлектронный переключатель режимов работы на D_5 – D_7 , T_1 – T_4 . Стабилизаторы напряжений $5D$ и $5A$ на рис. 2 не показаны. Источники питания аналогового и цифрового блоков гальванически развязаны. Измерение биполярного сигнала обеспечивается соединением общей точки аналогового блока с шиной опорного напряжения а. ц. п., так как напряжение на входах IN должно находиться между AGND и 5 В (А).

Циклы работы блока синхронизирует программный таймер микроконтроллера M_6 . Он управляет работой и считывает данные с а. ц. п., обрабатывает результаты, передает информацию в индикатор, сбрасывает сторожевой таймер, активирует переключатель и считывает его состояние, формирует и принимает сигналы по RS-232 [4]. Максимальное значение сопротивления R_1 заносится в память контроллера M_6 при калибровке устройства. Программное обеспечение контроллера учитывает паразитное перекрестное влияние компонентов газов на результаты измерения (ненулевую чувствительность к CO при температуре 190°C или к NH₃ при температуре 250°C). Результаты измерений и служебная информация отображаются на индикаторе и передаются по интерфейсу RS-232.

Заключение. 1. Для анализа многокомпонентных газовых смесей является перспективным использование полупроводниковых методов измерения концентрации.

2. Первичные измерительные преобразователи на основе резистивного элемента с оксидом олова (IV) позволяют производить измерения концентрации NH₃ и CO.

3. Разработанный первичный измерительный преобразователь под управлением микропроцессорного контроллера дает возможность получить погрешность не более 1 ppm по каждой компоненте в диапазоне концентраций 0 – 1000 ppm.

Список литературы

1. Коллеров Д. К. Метрологические основы газоаналитических измерений. Теория и практика получения градуировочных и поверочных газов и газовых смесей. М.: Изд-во Комитета стандартов, 1967. 395 с.
2. Хоровиц П., Хилл У. Искусство схемотехники: в 2 т. М.: Мир, 1984. Т. 1, 2.
3. Магнитометр на датчике Холла / И. О. Оробей [и др.] // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 2. С. 141–144.
4. Оробей И. О., Шишкин Н. Я., Сарока В. В. Измеритель концентрации составляющих газовых смесей // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 3. С. 154–155.

References

1. Kollerov D. K. *Metrologicheskiye osnovy gazoanaliticheskikh izmereniy. Teoriya i praktika polucheniya graduirovочnykh i poverочnykh gazov i gazovykh smesey* [Metrological foundations of gas analytical measurements. Theory and practice of obtaining calibration and calibration gases and gas mixtures]. Moscow, Izdatel'stvo Komiteta standartov Publ., 1967. 395 p. (In Russian).

2. Horowitz P, Hill W. The Art of Electronics: in 2 vol. Moscow, Mir Publ., 1984, vol. 1, 2 (In Russian).
3. Orobei I. O., Kuz'mitskii I. F., Grinyuk D. A., Zharskii S. E., Saroka V. V., Maksimova M. V. Magnetometer Based on a Hall-Effect Transducer. *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Instrument and Experimental Techniques], 2003, vol. 46, no. 2, pp. 271–274 (In Russian).
4. Orobei I. O., Shishkin N. J., Saroka V. V. A Gas-Mixture Concentration Meter. *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Instruments and Experimental Techniques], 2004, vol. 47, no. 3, pp. 415–416 (In Russian).

Информация об авторах

Оробей Игорь Олегович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры автоматизации производственных процессов и электротехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: orobei@tut.by

Сарока Виктор Викторович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры автоматизации производственных процессов и электротехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: viksar@mail.ru

Гринюк Дмитрий Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры автоматизации производственных процессов и электротехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: hryniuk@tut.by

Олиферович Надежда Михайловна – ассистент кафедры автоматизации производственных процессов и электротехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: oliferovich@belstu.by

Анкуда Максим Анатольевич – старший преподаватель кафедры автоматизации производственных процессов и электротехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ankuda@rambler.ru

Information about the authors

Orobei Igor Olegovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Automation of Production Processes and Electrical Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: orobei@tut.by

Saroka Viktor Viktorovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Automation of Production Processes and Electrical Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: viksar@mail.ru

Hryniuk Dzmitry Anatolievich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Automation of Production Processes and Electrical Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: hryniuk@tut.by

Oliferovich Nadezhda Mikhailovna – Assistant Lecturer, the Department of Automation of Production Processes and Electrical Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: oliferovich@belstu.by

Ankuda Maksim Anatolievich – Senior Lecturer, the Department of Automation of Production Processes and Electrical Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ankuda@rambler.ru

Поступила после доработки 24.12.2021