

ИЗМЕРВАНЕ И ЕКОЛОГИЧЕН КОНТРОЛ НА ЗАМЪРСЯВАНЕТО НА АТМОСФЕРАТА С ТОКСИЧНИ АЗОТНИ ОКСИДИ

MEASUREMENT AND ECOLOGICAL CONTROL OF POLLUTION OF THE ATMOSPHERE WITH TOXIC NITROGEN OXIDES.

Инж. – физик Ташев В., Гл. асистент Манев А.

ИНСТИТУТ ЗА КОСМИЧЕСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ - БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ФИЛИАЛ СТАРА ЗАГОРА, България

veselinlt@abv.bg

Abstract: *The basic method for measuring and controlling the level of air pollution with nitrogen oxides is based on the principle of chemiluminescence. It has long been recognized as the best practical analytical method for the detection of NOx in a wide range of applications. Nitrogen dioxide (NO₂) is a highly poisonous gas. It irritates the mucous membranes of the eyes and respiratory system, causing shortness of breath. Concentration greater than 0,4 mg / dm³ lethal for adult. Using highly advanced photodiodes with Brand-Gaus technology based on chemiluminescence enables detection and measurement of NOx particles in PPT (parts per trillion). Semiconductor sensors are more reliable, more economical and with smaller dimensions than delicate Photomultiplier tubes, high voltage power supplies and thermally sensitive electronics. Main sensor unit is the instrument S8785. It contains a thermoelectrically cooled high sensitivity Si photodiode with wide spectral range and high precision FET operational amplifier. The photodiode developed for low-light-level detection and used as a primary sensor for converting light into electric signals.*

Keywords: chemiluminescence, measuring photodiode.

1. Увод.

Въпреки усилията на държавни институции и неправителствени организации да се справят с увеличаващото се замърсяване на атмосферата, все още не са постигнати досатъчно успехи по отношение опазването на човешкото здраве. Този проблем става особено актуален, когато регламентите стават все по строги, а допустимите нива на замърсяване се понижават всяка година. Азотният диоксид (NO₂) е силно отровен газ. Той дразни лигавицата на очите и дихателните органи, като предизвиква задух. Концентрация по-голяма от 0,4 mg/dm³ е смъртоносна за възрастен човек. Основния метод за измерване и контролиране степента на замърсяване на атмосферата с азотни окиси се основава на принципа на хемилуминесценцията. Тя отдавна е призната като най-добрия практически и аналитичен метод за откриване на NO_x (азотни окиси) в широка гама от приложения. Поради тази причина хемилуминесцентните анализатори са изключително доминиращ избор за наблюдение на емисиите от токсични газове в атмосферата включително и в системите за изгаряне на различни видове отпадъчни продукти. Технологията позволява чрез усъвършенстване на уредите да се правят измервания в PPT (parts per trillion - части на трилион) и за научно изследователски цели на атмосферата. Хемилуминесцентните анализатори са признати и като доминиращ практичен избор на станции за мониторинг на качеството на атмосферния въздух.

Деликатните фотоумножителни тръби, захранвани с високо напрежение, термично чувствителната електроника, както и много други проблематични компоненти са попречили много за реализации на тази технология през годините. Въпреки високата производителност, хемилуминесцентните NO_x анализатори базирани на фотоумножителните тръби като надеждност и поддръжка са далеч от съвършенството. Използването на съвременни високочувствителни фотодиоди заедно с Brand-Gaus технологията, базирана върху хемилуминесценцията дава възможност за откриване и измерване на NO_x частици, която премахва почти всички проблеми по надеждността, свързани с традиционните NO_x анализатори.

Поради тази причина в измервателния уред е използван специален фотодиод за измерване на светлината, излъчена в

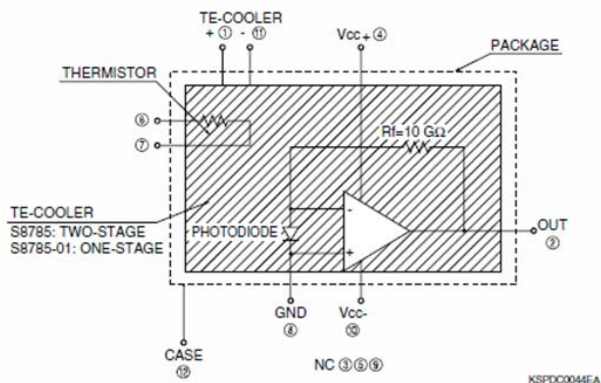
процеса на хемилуминесцентната реакцията вместо фотоумножителна тръба. Този първичен преобразовател на светлината е много по-малък, работи на стандартни напрежения, като елиминира необходимостта от доставка на блок с високо напрежение и не изисква сложно и проблематично термоохлаждащо оборудване. Освен това, спектралния отговор на фотодиода много по-точно съвпада с хемилуминесцентното излъчване и така се подобрява съотношението сигнал-шум.

Хемилуминесценцията буквално означава химична реакция, която произвежда светлина. Когато NO (азотен оксид) молекула реагира с озон, тя се окислява до NO₂ (азотен диоксид), във възбудено състояние. При преминаването на тези молекули от възбудено състояние в нормално, те излъчват един фотон, т.е. емитира се светлина в близката инфрачервена част от спектъра. Така, ако се смеси газ проба съдържаща NO_x частици с озон и се измери количеството на излъчваната светлина, то концентрацията на NO в пробата може да бъде точно определена. Всички NO₂ (азотен диоксид) молекули, които са другият компонент на NO_x пробата могат да бъдат превърнати в NO и измерени, както беше обсъдено по-горе. Следователно, по този начин може да се измери цялата NO_x концентрация в газ пробата. Тази техника осигурява изключително чувствително, селективно и линейно измерване на NO_x, точно защото методът на хемилуминесценцията се превърна в технология с висок стандарт и производителност. Следователно, ако измерим количеството светлина излъчена от пробата получаваме точна информация за броя на NO_x частиците намиращи се в нея.

2. Прибор за измерване на много слаби светлинни потоци

Съвременните измерителни фотодиоди притежават високотехнологични параметри, което ги прави силно конкурентни на фотоелектронния умножител (ФЕУ), по отношение на важни технически характеристики. Такъв високочувствителен измерителен фотодиод със широк честотен спектър за измерване на слаби светлинни потоци притежава приборът S8785 производство на фирмата Hamamatsu [1]. Той се използва като сензор за първично преобразуване на светлината в електричен сигнал. Освен това в прибора S8785 се съдържа и прецизен операционен усилвател с полени

транзистори на входа за неговото усилване. Схемата е показана на фиг. 1.



Фиг.1. Блокова схема на фотодиода с усилвател S8785 на един чип.

Освен фотодиод и усилвател приборът съдържа и резистор $R_f = 10 \text{ G}\Omega$, термистор за измерване на температурата и електронен охладител за поддържане на температура от $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. Всичко това е изградено върху един чип със сапфирена подложка, която е с много голямо съпротивление и за това токовете на утечка са практически равни на нула.

Приборът S8785 има следните по-важни параметри:

- Голяма активна площ във вид на прозорче с размери $10 \times 10 \text{ mm}$.
- Силициев фотодиод, който е оптимизиран за прецизна фотометрия от ултравиолетовия до близкия инфрачервен диапазон и по-точно от 200 до 1200 nm.
- Компактен херметизиран корпус със сапфирен прозорец.
- Вграден прецизен операционен усилвател с много голямо входно съпротивление и FET транзистори на входа.
- Много високо усилване обезпечено от вградения високоомен резистор $R_f = 10 \text{ G}\Omega$, включен в обратната връзка на операционния усилвател.
- Ниско ниво на шум.
- Високоэффективно охлаждане вградено на самия чип с температурна разлика от 50°C .
- Вграден термистор с висока стабилност.

3. Сравнение между ФЕУ и прибора S8785.

Основното предназначение на прибора е измерване на светлинни потоци с много ниска амплитуда. Това се постига благодарение на високата му чувствителност, която е -5.1 V/nW .

Нека да направим едно сравнение между чувствителността на измерване с фотоелектронен умножител и фотодиод. В публикацията "Методи за измерване на ултравиолетови светлинни потоци с много нисък интензитет" [2], бе пресметнато, какво е изходното напрежение при предположение, че на фотокатода на ФЕУ попадне един фотон. В режим на броене на фотони единичния фотоелектрон, който се емитира от фотокатода има заряд $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ [C]}$. Ако типичното усилването на електронния фотоумножител е $\mu = 5 \times 10^6$, тогава анодния изходен заряд се дава от:

$$(1) \quad Q = q \times \mu = 1.6 \times 10^{-19} \text{ [C]} \times 5 \times 10^6 = 8 \times 10^{-13} \text{ [C]}$$

Ако типичната широчината на изходния импулс на изхода на фотоелектронния умножител е $t = 10 \text{ ns}$ тогава за пика на изходния ток I_p се получава:

$$(2) \quad I_p = \frac{q \times \mu}{t} = \frac{8 \times 10^{-13} \text{ [C]}}{10 \times 10^{-9} \text{ [s]}} = 80 \text{ [\mu A]}$$

Ако товарното съпротивление или входния импеданс Z на прилежащия усилвател е 50Ω , то изходния импулс има пиково напрежение :

$$(3) \quad V_o = I_p [\mu A] \times Z [\Omega] = 80 [\mu A] \times 50 [\Omega] = 4 \text{ [mV]}$$

Импулсният усилвател след изхода на ФЕУ има усилване от 36 dB или 63 пъти.

$$(4) \quad V_{out} = 4 \text{ [mV]} \times 63 = 252 \text{ [mV]} = 0.252 \text{ V}$$

От характеристиките на фотодиода виждаме, че той има чувствителност от 5.1 V / nW , включително вградения операционен усилвател и вградения високоомен резистор.

От друга страна енергията, която пренася един фотон е :

$$(5) \quad E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ [Js]}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ [m/s]})}{555 \text{ [nm]}} = 2.22 \text{ eV}$$

Или в джаули получаваме:

$$(6) \quad E = 2.22 \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ [J]} = 3.56 \times 10^{-19} \text{ [J]}$$

Ако предположим теоретично, че времето на действие на фотона е същото както на ФЕУ, т.е. 10 ns , то за мощността и изходното напрежение получаваме съответно:

$$(7) \quad P = \frac{E}{t} = \frac{3.56 \times 10^{-19} \text{ [J]}}{10 \times 10^{-9} \text{ [s]}} = 3.56 \times 10^{-11} \text{ [W]} = 0.0356 \text{ [nW]}$$

А за изходното напрежение:

$$(8) \quad V_{out} = 0.0356 \text{ [nW]} \times 5.1 \frac{\text{[V]}}{\text{[nW]}} = 0.182 \text{ [V]}$$

Където 5.1 V/nW е чувствителността на фотодиода.

Тези изчисления показват, че доколкото стойностите 0.252 V , формула (5) и 0.182 V , формула (8) кореспондират една с друга, то по отношение на регистрация и усилване на слабите светлинни сигнали специализираните измерителни фотодиоди все повече настигат характеристиките на ФЕУ. Фотодиодите обаче, работят само в аналогов режим и все още не могат да регистрират светлинни потоци в далечния ултравиолетов диапазон, което в случая не е от значение.

Фотодиодите са прибори, които преобразуват директно попадналата светлина в техния p-n преход в електрическа енергия под формата на електрически ток. Много е важно да се знае, че генерираният ток е право пропорционален на количеството светлина попаднала на фотокатода.

Генерираният от фотодиода ток показан на фиг. 1, минава през резистора R_f , преобразува се в напрежение и се усилва от операционния усилвател. Той е с много високо входно съпротивление, гарантирано от полевите транзистори на входа, така че консумацията на ток практически е равна на нула. В самия чип има вграден термоохладител, който ефективно може да намали температурата с $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и тя да достигне до $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. При тези ниски температури на охлаждане токът на тъмно силно намалява. Наличието на термистор върху самия чип, дава възможност да се измери температурата на фотодиода. Ако има разлика между текущата температура на фотодиода и зададената, автоматично се включва терморегулатор, който охлажда чипа до необходимата температура. Това на практика означава, че ако се зададе работна температура от $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ тя може да се поддържа автоматично до $+25 \text{ }^\circ\text{C}$ на околната среда.

4. По-важни електрически и оптически характеристики на прибора S8785.

4.1 Максимални характеристики. Те са показани в табл. 1.

Табл. 1 Максимални характеристики.

Параметър	Символ	Стойност	Забележка
Приложено напрежение	Vcc	± 20 V	
Работна температура на чипа	Toper	-30°C+60° C	
Работна температура на фотодиода	Td	-30°C +60° C	
Приложено напрежение на охладителя	Vte	+5 V	
Ток на охладителя	Ite	1 A	
Разсеяна мощност на термистора	Pth	0.2 mW	

4.2 Типични характеристики.

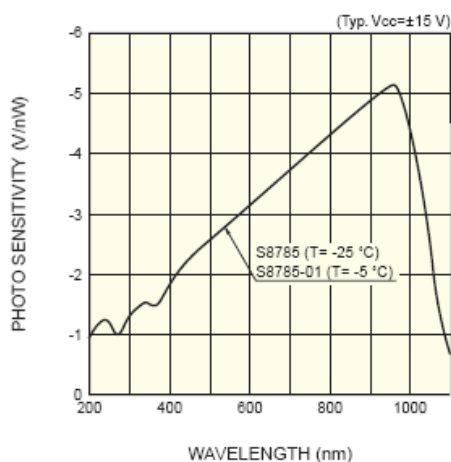
Те са измерени при Vcc=±15V, Rl = 1MΩ и са показани в табл. 2.

Табл. 2 Типични характеристики.

Параметър	Символ	Условие	Стойност	Единици
Приложено напрежение на усилвателя	Vcc		±5до±15	V
Ток на охладителя	Ite	max	0.8	A
Разсеяна мощност на термистора	Pth	max	0.03	mW
Товарно съпротивление	Rl	min	100	kΩ
Спектрален диапазон	λ		190-1100	nm
Пик на чувствителност	λp		960	nm
Съпротивление в обратната връзка	Rf		10	GΩ
Фото чувствителност	S	λ=λp	-5.1	V/nW
Шум на изхода	Vn	F = 10 Hz	25	μVrms/Hz
Изходно напрежение на отместване	Vos	Dark state	±2	mV
Честота на среза	fc	-3dB	190	Hz
Амплитуда на изходното напрежение	Vo		-13	V
Ток на консумация	Icc	Dark state	0.3	mA
Съпротивление на термист.	Rth		86	kΩ

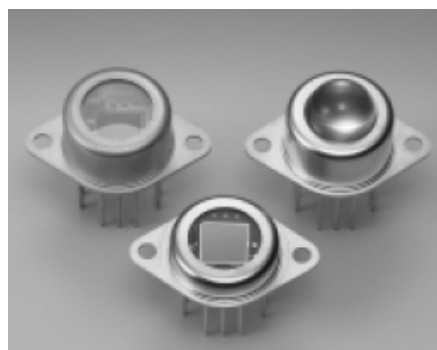
4.3 Спектрална характеристика.

Спектралната характеристика на прибора е показана на фиг. 2. Тя показва, че чувствителността на фотодиода е в диапазона от 200 до 1200 nm.



Фиг. 2 Спектрална характеристика на прибора

4.4 Механична конструкция на прибора. Механичната конструкция е показана на фиг. 3



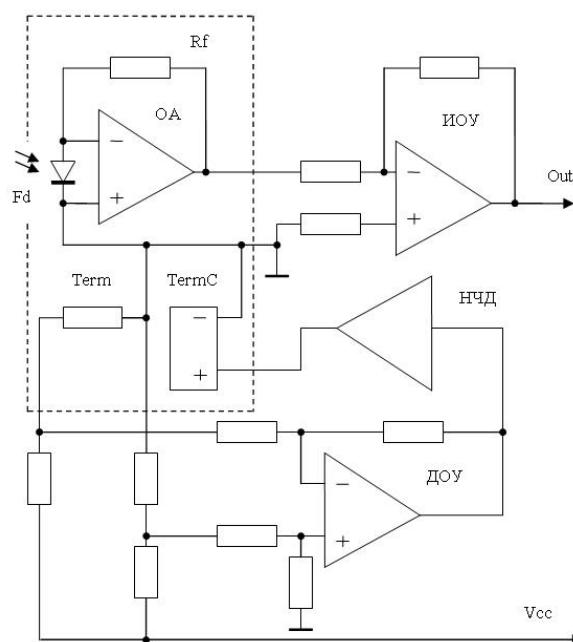
Фиг. 3 Външен изглед на приборите S8785.

5. Електрическа схема на фотометъра за измерване на светлина по метода на хемилуминесценцията.

Електрическата схема на уреда е показана на фиг. 4. Освен прибора S8785 той съдържа още няколко усилвателя.

Изходния сигнал от прибора се усилва допълнително от инвертиращ операционен усилвател ИОУ, показан на фиг. 4. Този усилвател трябва да бъде с високо входно съпротивление, което се явява товар за полезния сигнал. Според техническите изисквания неговата стойност трябва да е по-голяма от 1 MΩ.

Термисторът Term е включен в мостова схема, където се изработва сигнал на грешката между зададената и текущата температура. Този сигнал се усилва от диференциален усилвател ДОУ и се подава към нискочестотен драйвер НЧД. Мощния НЧД подава достатъчно силен ток от порядъка на 0.8[A] за да работи термо охладителя в режим на охлаждане или затопляне в зависимост от околната температура и най-вече от температурата на чипа S8785. Най-често тази температура се поддържа на стойност - 25° C, за да се получи максимално ниска величина на тока на тъмно. При тези ниски стойности на температурата тока на тъмно е от порядъка на няколко пикоампера, а полезния сигнал е от порядъка на стотици пикоампери, което осигурява много добро съотношение между сигнал и шум.



Фиг.4 Електрическа схема на уреда

6. Заключение.

Основно качество на уреда е, че в неговата конструкция е използван съвременен фотодиод специализиран за измервателни приложения. Тези фотодиоди притежават висока чувствителност, широка спектрална характеристика, много добра линейност, нисък ток на тъмно, висока квантова ефективност и непретенциозно захранване. По този начин уреда става компактен, с малки размери здрав корпус и годен за мобилни приложения.

Литература:

1. H A M A M A T S U "Measuring silicon photodiodes with preamplifier and TE-cooler"
http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/s9295_series_kspd1064e02.pdf
2. T a s h e v V., M a n e v A. Методи за измерване на ултравиолетови светлинни потоци с много нисък интензитет "