

## УРЕД ЗА МОНИТОРИНГ НА КАЧЕСТВОТО НА АТМОСФЕРНИЯ ВЪЗДУХ ЧРЕЗ ИЗМЕРВАНЕ КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА NOX ЧАСТИЦИ

**Веселин Ташев, Ангел Манев**

*Институт за космически изследвания и технологии (ИКИТ) - Българска академия на науките*

*Филиал Стара Загора, ПК 73, 6000 Стара Загора  
e-mail: veselinlt@abv.bg*

### DEVICE FOR MONITORING THE QUALITY OF AIR BY MEASURING THE CONCENTRATION OF NOX PARTICLES.

**Veselin Tashev, Angel Manev**

*Space Research and Technology Institute (SRTI), Bulgarian Academy of Sciences  
Stara Zagora Department, P.O.Box 73, 6000 Stara Zagora  
e-mail: veselinlt@abv.bg*

#### ABSTRACT

The device allows easy and with required accuracy to make NO<sub>x</sub> measurements in PPT (parts per trillion - a trillion parts) for scientific research purposes of the atmosphere. The basic principle which is used is chemiluminescence. It has long been recognized as the best practical analytical method for the detection of NO<sub>x</sub> in a wide range of applications. Using highly advanced photodiodes with Brand-Gaus technology based on chemiluminescence enables detection and measurement of NO<sub>x</sub> particles. 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. The photodiode developed for low-light-level detection and used as a primary sensor for converting light into electric signals. Semiconductor sensors are more reliable, more economical and with smaller dimensions than delicate Photomultiplier tubes, high voltage power supplies and thermally sensitive electronics.

*Keywords: Photodiodes, chemiluminescence, NO<sub>x</sub> detection*

#### 1. Въведение

Уредът е разработен за измерване на концентрацията на NO<sub>x</sub> частици в PPB (parts per billion - части на милиард) в атмосферния въздух. Хемилуминесцентните анализатори са изключително доминиращ избор в регулаторните системи за изгаряне с оглед на наблюдение на емисиите, особено когато регламентите стават все по строги и допустимите нива се понижават всяка година. Хемилуминесценцията отдавна е призната като най-добрия практически аналитичен метод за откриване на NO<sub>x</sub> в широка гама от приложения. Технологиата позволява чрез усъвършенстване на уреда да се правят измервания и в PPT (parts per trillion - части на трилион) 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<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> частици, която

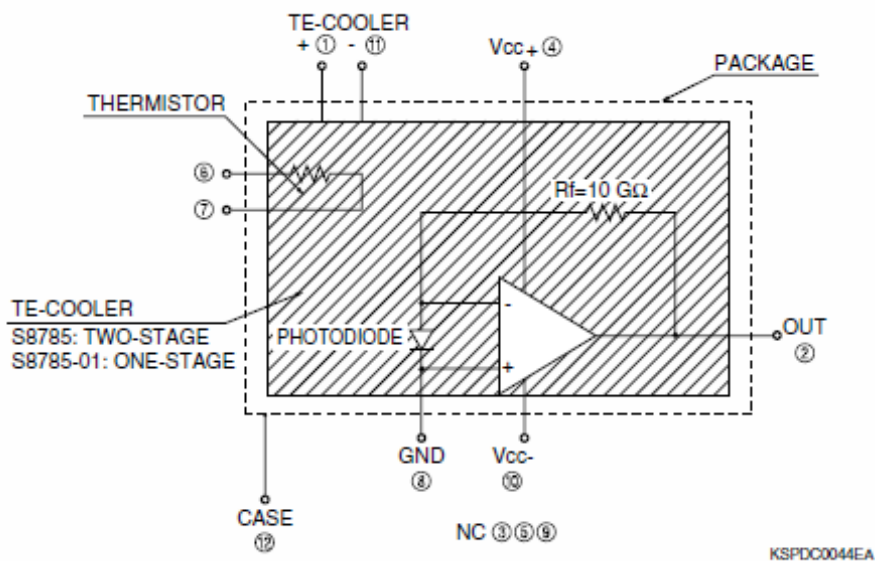
премахва почти всички проблеми по надеждността, свързани с традиционните NOx анализатори.

Поради тази причина в уреда е използван специален фотодиод за измерване на светлината, излъчена в процеса на хемилуминесцентната реакция 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-тясно съвпада с хемилуминесцентното излъчване и така се подобрява съотношението сигнал-шум.

Хемилуминесценция буквално означава химична реакция, която произвежда светлина. Когато NO (азотен оксид) молекула реагира с озон, тя се окислява до NO<sub>2</sub> (азотен оксид), 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 NOx частици с озон и се измери количеството на излъчваната светлина, то концентрацията на NO в пробата може да бъде точно определена. Всички NO<sub>2</sub> (азотен диоксид) молекули, които са другият компонент на NOx пробата могат да бъдат превърнати в NO и измерени, както беше обсъдено по-горе. Следователно, по този начин може да се измери цялата NOx концентрация в газ пробата. Тази техника осигурява изключително чувствително, селективно и линейно измерване на NOx, точно защото хемилуминесценцията се превърна в технология с висок стандарт и производителност.

## 2. Прибор за измерване на много слаби светлинни потоци.

Съвременните измерителни фотодиоди притежават високотехнологични параметри, което ги прави силно конкурентни на 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. 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 полеви транзистори на входа за неговото усиление. Схемата е показана на фиг. 1.



Фиг. 1. Блокова схема на фотодиода и усилвател 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.

Чипът 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  $50^\circ\text{C}$ .
- Вграден термистор с висока стабилност.

### 3. Предназначение и описание на 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  $-5.1 \text{ V/nW}$ .

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 “ (3), бе пресметнато, какво е изходното напрежение при предположение, че на фотокатода на ФЕУ попадне един фотон. В режим на броеве на фотони единичния фотоелектрон, който се емитира от фотокатода има заряд  $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ [C]}$ . Ако 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 широчината на изходния импулс на изхода на фотоелектронния умножител е  $t = 10 \text{ ns}$  тогава за пика на изходния ток  $I_p$  се получава:

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

Ако товарното съпротивление или входния импеданс  $Z$  на прилежащия усилвател е  $50 \text{ }\Omega$ , то изходния импулс има пиково напрежение :

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

Импулсния 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  $5.1 \text{ V / nW}$ , включително вградения операционен усилвател и вградения високоомен резистор.

Енергията, която пренася един фотон е :

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

Или в джаули получаваме:

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

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:

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

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

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

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 генерирания ток е правопрпорционален на количеството светлина попаднала на фотокатода.

Генерирания от фотодиода ток показан на фиг. 1, минава през резистора Rf , 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 °C и тя да достигне до - 25 °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 терморегулатора, който охлажда чипа до необходимата температура. Това на практика означава, че ако се зададе работна температура от -25 °C тя може да се поддържа автоматично до +25 °C на околната среда.

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

4.1 Максимални характеристики. Те са показани в таблица 1.

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	

Табл. 1

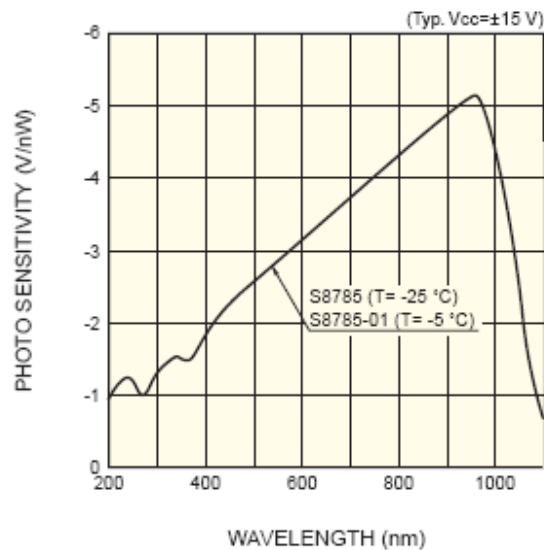
4.2 Типични характеристики. Те са измерени при  $V_{cc}=\pm 15V$ ,  $R_l = 1M\Omega$  и са показани в табл. 2.

Параметър	Символ	Условие	Стойност	Единици
Приложено напрежение на усилвателя	$V_{cc}$		$\pm 5$ до $\pm 15$	V
Ток на охладителя	$I_{te}$	max	0.8	A
Разсеяна мощност на термистора	$P_{th}$	max	0.03	mW
Товарно съпротивление	$R_l$	min	100	$k\Omega$
Спектрален диапазон	$\lambda$		190-1100	nm
Пик на чувствителност	$\lambda_p$		960	nm
Съпротивление в обратната връзка	$R_f$		10	$G\Omega$
Фото чувствителност	$S$	$\lambda=\lambda_p$	-5.1	V/nW
Шум на изхода	$V_n$	$F = 10 \text{ Hz}$	25	$\mu V_{rms}/\text{Hz}$
Изходно напрежение на отместване	$V_{os}$	Dark state	$\pm 2$	mV
Честота на среза	$f_c$	-3dB	190	Hz
Амплитуда на изходното напрежение	$V_o$		-13	V
Ток на консумация	$I_{cc}$	Dark state	0.3	mA
Съпротивление на термистора	$R_{th}$	86		$k\Omega$

Табл. 2

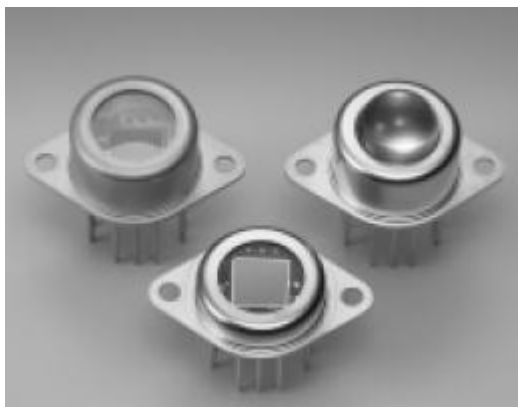
#### 4.3 Спектрална характеристика.

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



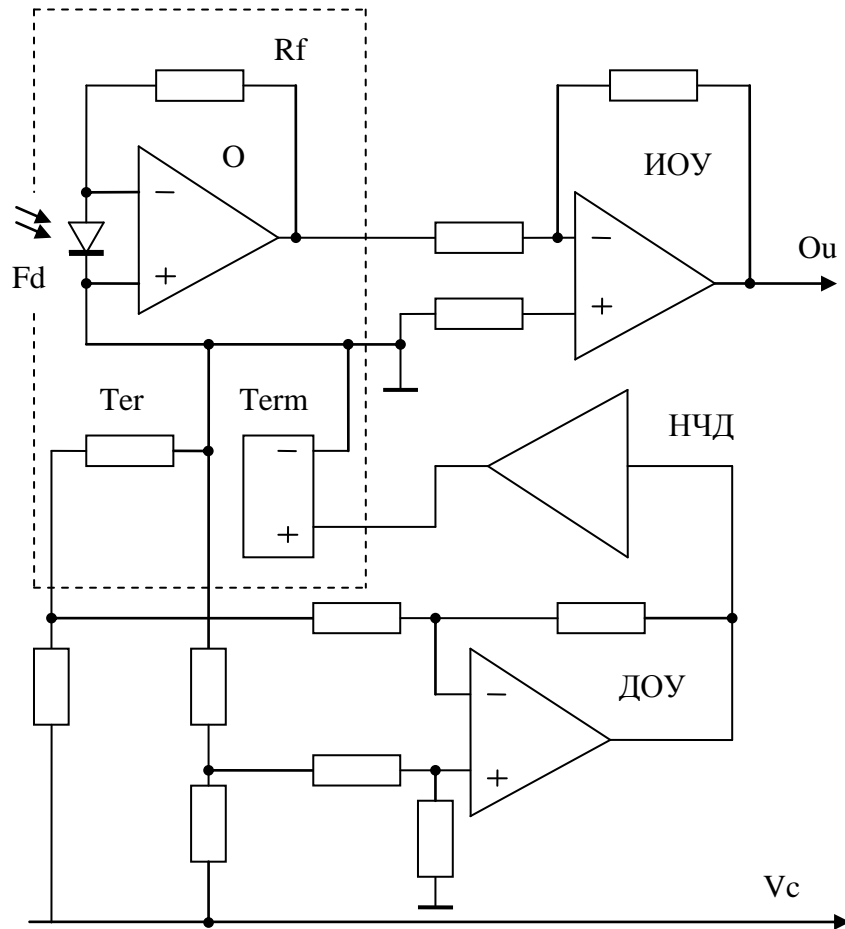
Фиг. 3 Външен изглед на приборите S8785.

### 5. Електрическа схема на уреда.

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 МΩ.

Термисторът  $T_{em}$  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 ниската стойност на температурата тока на тъмно е от порядъка на няколко пикоампера. От [1] видяхме, че полезния сигнал е от порядъка на 10 наноампера, 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:

Thrane, E. V., I. Nyberg, B. Narheim. Measurements of the Extinction of Solar Hydrogen Lyman- $\alpha$  in the Mesosphere, Internal Report E-230, Norwegian Defense Research Establishment (FFI), Norway, 1974

НАМАМАТСУ "Measuring silicon photodiodes with preamplifier and TE-cooler" линк?

Tashev V., Manev A.. Методи за измерване на ултравиолетови светлинни потоци с много нисък интензитет "