

Разработка малогабаритного оптического датчика монооксида углерода с пороговой чувствительностью 1 mg/m^3 (0.85 ppm). Оценка избирательности измерений

© Е.А. Кочелаев, В.В. Петров

АО „НПО „Прибор“,
199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: vladislav-petrov23@mail.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

В окончательной редакции 19.09.2023 г.

Принята к публикации 20.09.2023 г.

Разработана оптическая схема компактного датчика монооксида углерода, уровень пороговой чувствительности которого равен 1 mg/m^3 . Выполнена оптимизация параметров узкополосных интерференционных фильтров для уменьшения чувствительности к углекислому газу и парам воды. При оптимизации учтены характеристики пропускания реальных фильтров, имеющих отличное от нуля пропускание в области хвостов. Для найденных характеристик фильтров определена перекрестная чувствительность датчика к ряду мешающих примесей, появление которых вероятно при пожаре. Также установлены максимальные концентрации примесей, при которых погрешность измерений не превышает сигнал от 1 mg/m^3 монооксида углерода.

Ключевые слова: недисперсионный инфракрасный датчик, оптический газовый сенсор, монооксид углерода, абсорбционная спектроскопия.

DOI: 10.61011/OS.2023.10.56895.5312-23

Введение

Во многих промышленно развитых странах отравление угарным газом (монооксидом углерода или СО) является наиболее распространенным типом смертельного отравления [1]. Угарный газ не имеет вкуса и запаха, что представляет особую опасность для людей. В атмосферу монооксид углерода, как правило, попадает в результате неполного сгорания углеводородного топлива, поэтому оперативный контроль СО необходим как на производстве, связанном с процессами горения [2], так и в быту, например, в домах с печным отоплением. Предельно допустимая концентрация (ПДК) угарного газа в воздухе рабочей зоны составляет 20 mg/m^3 (0.002%) [3].

Наряду с вопросами безопасности и экологического мониторинга измерение СО актуально также в медицинских исследованиях, в которых монооксид углерода является биомаркером заболеваний. Для здорового человека уровень концентрации СО в выдыхаемом воздухе не превышает 10 ppm (11.6 mg/m^3) [4, 5]. Перечисленные задачи требуют применения средств измерений СО с погрешностью до 1 mg/m^3 .

На данный момент для контроля угарного газа зачастую используются недорогие и компактные электрохимические сенсоры. Существенными недостатками таких устройств являются ограниченный срок службы и высокая перекрестная чувствительность к водороду, сравнимая с откликом на СО. Последний фактор не позволяет использовать подобные приборы на объектах,

где вероятно появление водорода, например, в шахтах при добыче полезных ископаемых [2].

Отмеченных недостатков лишены оптические датчики СО. Их устройство основано на измерении уровня пропускания светового потока в инфракрасной (ИК) области спектра, связанного с концентрацией газа соотношением Бугера–Ламберта–Бэра. Преимуществами оптических датчиков являются высокая селективность, долговечность, потенциальная возможность самокалибровки [6]. Однако основным препятствием к более широкому применению оптических приборов является относительно высокая стоимость [6], например, в сравнении с электрохимическими сенсорами.

В табл. 1 представлены характеристики некоторых коммерчески доступных оптических сенсоров монооксида углерода [7–12]. На сегодняшний день существует множество вариантов оптических газоанализаторов [13], стоимость которых существенно отличается в зависимости от метода исполнения. Недисперсионные инфракрасные (NDIR — non-dispersive infrared) оптические датчики сравнительно просты конструктивно и имеют пороговую чувствительность до 5–10 ppm [7–10]. На другом краю достижимой чувствительности (десятки-сотни ppb) находятся более дорогие решения на основе многоходовой оптики [14], лазерных [15] и корреляционных [11,12] методов.

В ходе настоящей работы мы поставили задачу разработать оптическую схему относительно недорогого и компактного NDIR сенсора СО, для которого погрешность измерений не превышает 1 mg/m^3 . Уровень

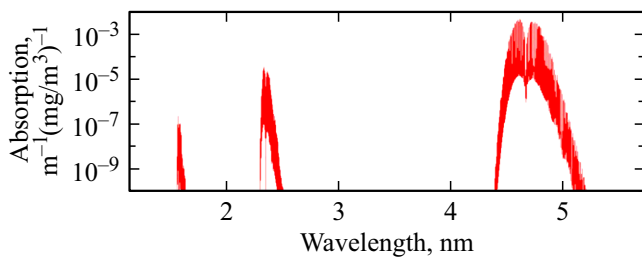


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения CO от длины волны [19].

погрешности измерений должен сохраняться во всем рабочем диапазоне температур, который принят равным 0–50°C. На наш взгляд, указанной точности измерений (10% от ПДК) достаточно для большинства практических применений. Решение задачи было разделено на несколько этапов. На первом этапе определялся рабочий спектральный диапазон CO, на его основе выбиралась элементная база оптической схемы, разрабатывался эскизный вариант оптической схемы датчика.

На втором этапе были выбраны параметры узкополосных ИК фильтров датчика, обеспечивающие максимальную избирательность к мешающим примесям при требуемой чувствительности. На основе выбранных параметров фильтров проводился расчет отношения „сигнал/шум“ для пороговой концентрации CO 1 mg/m³.

На третьем этапе выполнялись расчеты перекрестной чувствительности к мешающим примесям, вероятность появления которых высока при пожаре. При расчетах на втором и третьем этапах учитывались характеристики реальных ИК фильтров, пропускание которых в области хвостов не стремится к нулю. Расчет показал необходимость учета „неидеальности“ фильтра, что дало существенно менее оптимистичный прогноз по перекрестной чувствительности датчика.

Итоговая расчетная пороговая чувствительность датчика была обеспечена за счет:

- выбора наиболее сильной полосы поглощения CO;
- разработки оптической схемы с малым уровнем потерь светового потока;
- применения быстродействующих светодиодов и малощумящих фотодиодов;
- модуляции светового потока на рабочей частоте и фильтрации шумов вне рабочей полосы частот.

Итоговая избирательность определяется:

- выбором положения центральной длины волны и ширины ИК фильтров;
- учетом ненулевого пропускания реальных ИК фильтров в области „хвостов“.

Выбор рабочего спектрального диапазона

ИК спектр поглощения монооксида углерода (рис. 1) состоит из ряда полос, интенсивность которых нелиней-

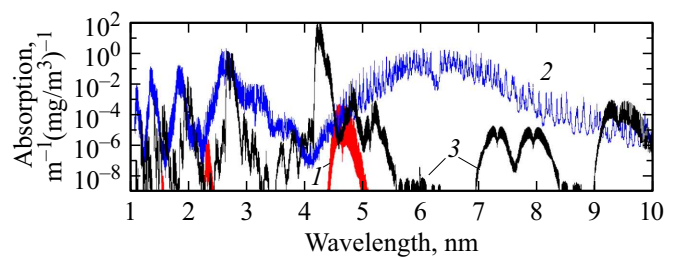


Рис. 2. Зависимость коэффициентов поглощения CO (1), H₂O (2) и CO₂ (3) от длины волны [19].

но возрастает с увеличением длины волны. В качестве рабочего диапазона мы выбрали наиболее интенсивную полосу CO, расположенную в пределах 4.6–4.8 μm. Выбранный диапазон спектра находится в окне прозрачности атмосферы 3–5 μm (рис. 2) и часто используется при измерениях монооксида углерода в ИК области [13]. Спектры поглощения таких распространенных мешающих примесей, как углеводороды, также не перекрываются с указанной полосой CO.

Оптическая схема датчика

Разработанная оптическая схема (рис. 3) датчика основана на распространенном варианте конструкции, в котором в качестве объектива используется сферическое зеркало, удаленное от излучателя и приемников на двойное фокусное расстояние 70 mm (радиус $R = 70$ mm). Основными элементами схемы также являются светодиод, газовая кювета с длиной оптического пути 10 cm, спектроделитель — интерференционное зеркало, спектрально разделяющее два световых потока, узкополосные интерференционные фильтры, фотодиоды измерительного и опорного каналов. Применение опорного фотоприемника требуется для компенсации нестабильности светового потока, которая не связана с поглощением газа в газовой кювете. Её причинами могут быть изменение световой мощности излучателя, загрязнение или „старение“ оптики, рассеяние света на аэрозолях.

Полученные габаритные размеры схемы 75 × 35 × 30 mm являются результатом компромисса между простотой, компактностью, технологичностью датчика, с одной стороны, и минимальным детектируемым сигналом при появлении монооксида углерода, с другой. Далее будет показано, что длины оптического пути внутри кюветы 10 cm достаточно для обеспечения погрешности измерений датчика не более 1 mg/m³. При корректировке требований на погрешность оптическая схема может быть легко отмасштабирована под нужную длину оптического пути.

В качестве излучателя в датчике CO выбран светодиод LED 42 фирмы „ИоффЛЕД“ [16], для которого излучаемая световая мощность равна 30–40 μW в области спектра 2.8–5.3 μm. Преимуществами применения

Таблица 1. Характеристики некоторых коммерчески доступных оптических датчиков CO

Компания	Наименование изделия	Метод измерений	Диапазон измерений, ppm	Погрешность, \pm ppm
SmartGas [7] (Германия)	F3-222205-05000	NDIR	0–2000	20
	SX-100006-00000		0-1000	6
	SX-200009-00000		0-500	5
Cubic [8] (Китай)	Gasboard-2050		0-3500	35
	Promisense [9] (Китай)		LARK-1 CO 1000PPM	0-1000
LARK-1LMCT CO 1000PPM			0-1000	2
Euro-Gas [10] (Англия)	2112B5022-CO	0-2000	20	
EcoTech [11] (Австралия)	Serinus 30	Cross-flow NDIR	0-200	0.02
Hogiba [12] (Япония)	GP-300		0-200	1

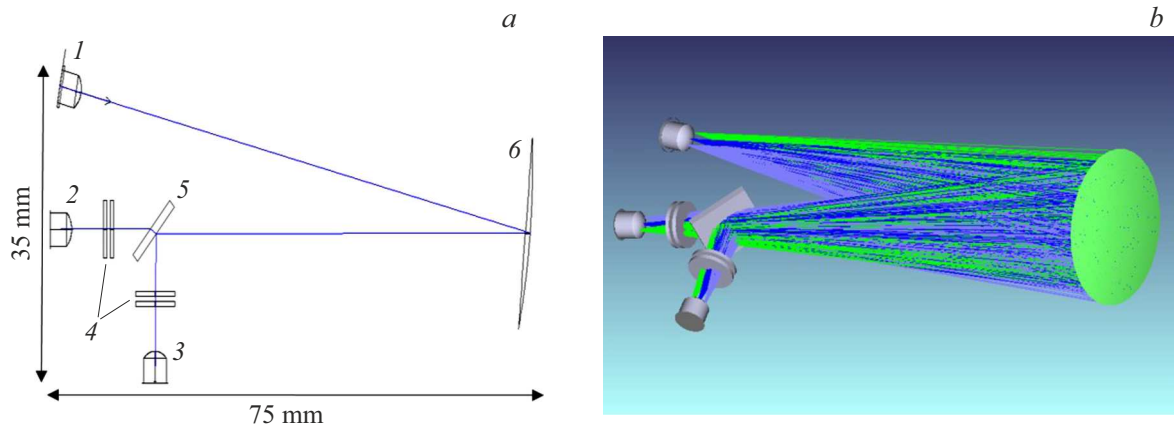


Рис. 3. Оптическая схема датчика CO: 1 — иммерсионная линза светодиода LED 42, 2, 3 — иммерсионные линзы фотодиодов PD 47 и PD 42, 4 — набор узкополосных фильтров, 5 — спектроделительное зеркало, 6 — сферическое зеркало, (b) ход излучения в оптической схеме датчика CO.

светодиодов перед тепловыми ИК источниками являются компактность, низкое энергопотребление, высокое быстродействие ($\tau < 10^{-7}$ s). Последнее позволяет минимизировать величину шума в измерениях за счет: 1) возможности модуляции светового потока светодиода на частотах вплоть до единиц МГц, 2) регистрации переменного светового сигнала заданной частоты и фильтрации спектра шума вне рабочей полосы частот. Важным преимуществом светодиодов является стабильность световой мощности в процессе эксплуатации при условии их термостабилизации [6,17]. Это выгодно отличает светодиоды от тепловых источников, подверженных эффектам старения [6]. Однако сама необходимость термостабилизации из-за зависимости спектральной плотности мощности от температуры (рис. 4) увеличивает

стоимость светодиода и датчика в целом, что, конечно, является недостатком.

В рассматриваемом датчике CO термостабилизация светодиода LED 42 обеспечивается элементом Пельтье на нижней границе рабочего температурного диапазона датчика — 0°C . Мощность светового потока для указанной температуры составляет около $1\ \mu\text{W}$ и близка к максимальной (рис. 5).

В качестве приемников излучения нами выбраны фотодиоды „ИюффеЛед“ PD 47 и PD 42 для измерительного и опорного каналов соответственно. Применение фотодиодов с обнаружительной способностью $D^* = 10^{10} - 10^{11}$ ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$) обеспечивает величину пороговой чувствительности на 1–2 порядка выше чувствительности датчиков с пироэлектрическими приемниками. Нам было удобно выбрать фотодиоды той же

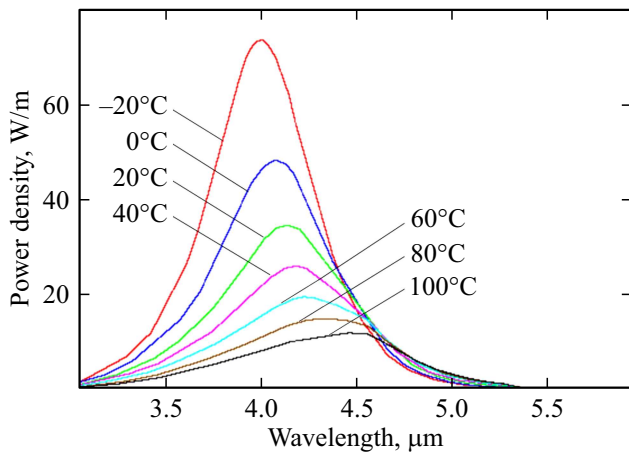


Рис. 4. Зависимость плотности мощности светодиода LED 42 от длины волны при различных температурах светодиода.

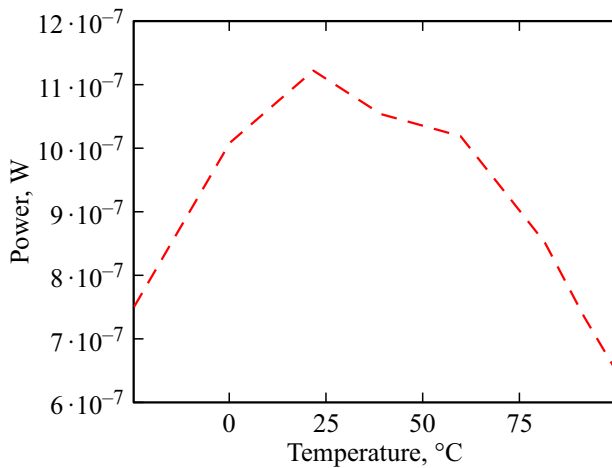


Рис. 5. Зависимость мощности светового потока светодиода LED 42, ограниченного гауссовым ИК фильтром $4.6 \mu\text{m}$, $\delta = 80 \text{ nm}$ (FWHM), от температуры термостабилизации.

фирмы, что и излучатели, из-за схожести оптических характеристик иммерсионных линз, размеров излучающей и приемной площадок (мез) светодиода и фотодиода соответственно. Это позволило минимизировать потери в схеме на виньетировании при передаче изображения излучающей мезы на поверхность фотоприемной мезы с единичным увеличением. С целью уменьшения пороговой чувствительности разрабатываемого датчика фотодиода необходимо термостабилизировать в области низких температур. При охлаждении фоточувствительной площадки ее сопротивление возрастает, а величина теплового шума фотоприемника уменьшается.

Предварительные экспериментальные исследования показали, что выбранный нами радиатор фотоприемника позволяет создать максимальный перепад температур между мезой фотодиода и внешней средой $\sim 80^\circ\text{C}$. Поэтому для стабильной работы датчика при внешних температурах до 50°C в качестве рабочей температуры

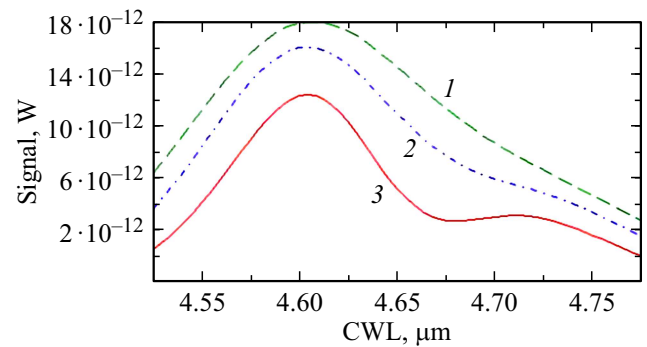


Рис. 6. Зависимость сигнала CO (1 mg/m^3) от центральной длины волны ИК фильтра (гауссов профиль). Ширина полосы пропускания фильтров δ (FWHM) — 150 (1), 120 (2), 80 nm (3).

фотоприемника было выбрано значение минус 30°C . По данным поставщика, указанной температуре соответствует значение сопротивления 300Ω , которое далее использовалось при расчетах шума.

Суммарные потери по пропусканию $\tau(\lambda)$ в системе определяются виньетированием элементами оптической схемы $\tau_v(\lambda)$, отражением зеркала $\tau_m(\lambda)$, потерями по пропусканию в узкополосном фильтре $\tau_f(\lambda)$, спектроделительном зеркале $\tau_s(\lambda)$ и окнах кюветы $\tau_w(\lambda)$ (окна на рис. 3а не показаны). Параметры интерференционного спектроделителя предварительно можно принять идеальными $\tau_s(\lambda) \approx 1$. Для окон кюветы предполагается использовать просветляющее покрытие, $\tau_w(\lambda) \approx 1$. Соответственно, в первом приближении можно считать, что суммарные потери определяются виньетированием и отражением, для которых пропускание слабо зависит от длины волны, а также пропусканием узкополосного фильтра: $\tau(\lambda) = \tau_v \tau_m \tau_f(\lambda)$. На основе оптимизации схемы в непоследовательном анализе программы Zemax-EE [18] получено значение $\tau_v = 0.87$, что указывает на слабое виньетирование в схеме. Для зеркального покрытия из алюминия в ИК области можно принять $\tau_m = 0.9$. Поэтому $\tau(\lambda) \sim 0.78 \cdot \tau_f(\lambda) = \tau_o \cdot \tau_f(\lambda)$, где τ_o — пропускание схемы без учета пропускания узкополосного фильтра. Полный набор данных по излучателю и фотодиодам был любезно предоставлен поставщиком — компанией „ИоффеЛед“.

Определение параметров фильтра

Для разрабатываемого датчика CO погрешность измерений может возникать из-за низкой величины полезного сигнала, высокого уровня приборных шумов, либо из-за ложноположительных срабатываний в присутствии мешающих примесей. Нашей задачей являлось определение параметров узкополосного фильтра — ширины на полувысоте δ (FWHM) и положения центральной длины волны λ_c (CWL), для которых сигнал по целевому веществу близок к максимальному, а сигнал

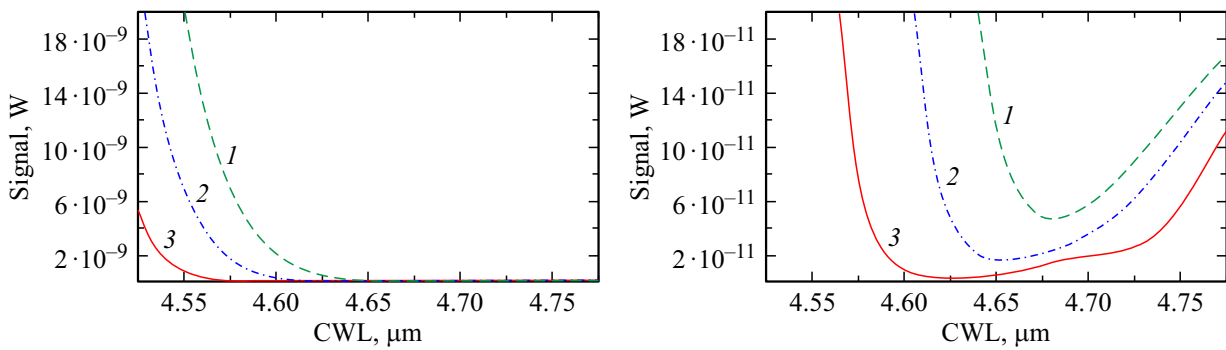


Рис. 7. Зависимость сигнала CO_2 (3%) от центральной длины волны ИК фильтра (гауссов профиль). Ширина фильтров δ (FWHM): 1 — $\delta = 150$ nm, 2 — $\delta = 120$ nm, 3 — $\delta = 80$ nm.

к мешающим примесям является минимально возможным. H_2O и CO_2 , которые определяют поглощение „чистой“ атмосферы в средней ИК области спектра, были выбраны в качестве мешающих примесей (рис. 2). При расчете использовались следующие концентрации веществ: CO — 1 mg/m^3 , CO_2 — 3% (54870 mg/m^3), H_2O — 20 g/m^3 , что соответствует 100% влажности при 25°C . Для найденных характеристик ИК фильтра определялись: отношение сигнал/шум и перекрестная чувствительность датчика к некоторым распространенным мешающим примесям.

Учитывая соотношение Бугера–Ламберта–Бэра, изменение мощности светового сигнала при появлении в атмосфере произвольного газа концентрации N [mg/m^3] можно вычислить по формуле:

$$P(\lambda_c, \delta) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - e^{-k(\lambda)Nd}) P_{LED}(\lambda) G(\lambda_c, \delta, \lambda) \tau_o d\lambda, \quad (1)$$

где $P_{LED}(\lambda)$ — спектральная плотность мощности светодиода LED 42, $\lambda_1 = 2.8 \mu\text{m}$ и $\lambda_2 = 5.3 \mu\text{m}$ — границы интегрирования, совпадающие со спектральными границами излучения светодиода, $G(\lambda_c, \delta, \lambda)$ — пропускание „идеального“ гауссова фильтра, для которого ширина по уровню 0.5 равна δ (FWHM) и максимум пропускания по центральной длине волны λ_c равен 0.8; $\kappa(\lambda)$ — спектр поглощения единицы концентрации газа в размерности $\text{m}^{-1}(\text{mg/m}^3)^{-1}$ (используются данные [19]), $d = 0.1 \text{ m}$ — длина газовой кюветы, $\tau_o = 0.78$ — пропускание схемы без учета пропускания узкополосного фильтра.

Расчет по (1) полезного сигнала CO $N = 1 \text{ mg/m}^3$ показал, что максимум отклика соответствует $\lambda_c \sim 4.6 \mu\text{m}$ и составляет $1.2 \cdot 10^{-11} \text{ W}$ для $\delta = 80 \text{ nm}$ (рис. 6). Увеличение ширины δ (FWHM) от 80 до 120 и 150 nm при фиксированной λ_c дает почти пропорциональный вклад в увеличение сигнала. Отметим, что положение фильтра $\lambda_c = 4.6 \mu\text{m}$ примерно совпадает с центром R -ветви поглощения CO (рис. 1) и встречается в литературе при указании центральной длины волны в устройствах измерения монооксида углерода [13].

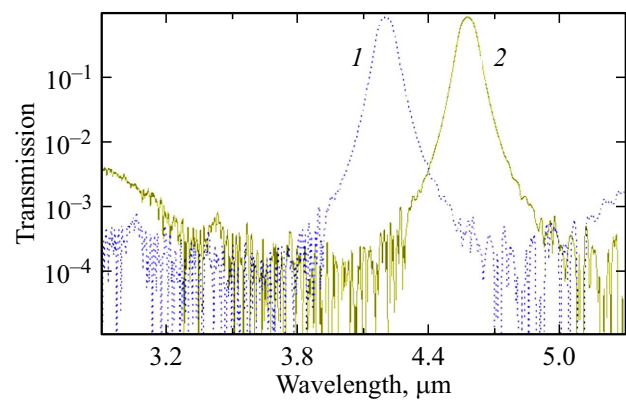


Рис. 8. Пропускание узкополосного ИК светофильтра фирмы „Alcor Technologies“ — $\lambda_c \sim 4.2$ (1) μm , 2 — $\lambda_c \approx 4.574 \mu\text{m}$.

Так как спектр поглощения CO_2 (рис. 2) частично перекрывается с краями R -ветви CO (центр $\sim 4.6 \mu\text{m}$) и существенно перекрывается с P -ветвью CO (центр $\sim 4.75 \mu\text{m}$), то величина сигнала CO_2 нелинейно возрастает с увеличением ширины фильтра δ (рис. 7). Чтобы минимизировать влияние CO_2 на полезный сигнал CO мы ограничили ширину фильтра по уровню $\delta \sim 80 \text{ nm}$. Меньшую ширину технологически сложно обеспечить без существенной потери пропускания в максимуме λ_c или удорожания стоимости фильтра.

При расчете перекрестной чувствительности мешающих примесей целесообразно было заменить в (1) гауссову функцию $G(\lambda_c, \delta, \lambda)$ экспериментальной кривой реального фильтра. Как правило, для изготовленных интерференционных фильтров пропускание при удалении от „рабочей“ области спектра не стремится к нулю и может достигать единиц процентов. В качестве образца кривой пропускания реального фильтра нами использовались данные по ИК фильтру фирмы „Alcor Technologies“ (Санкт-Петербург) с характеристиками: $\lambda_c \sim 4.574 \mu\text{m}$, $\delta \sim 85 \text{ nm}$, пропускание в области „хвостов“ $\tau \sim 1\%$ (рис. 8), пропускание в максимуме фильтра $\tau \sim 0.8$. Указанная замена приводит к преоб-

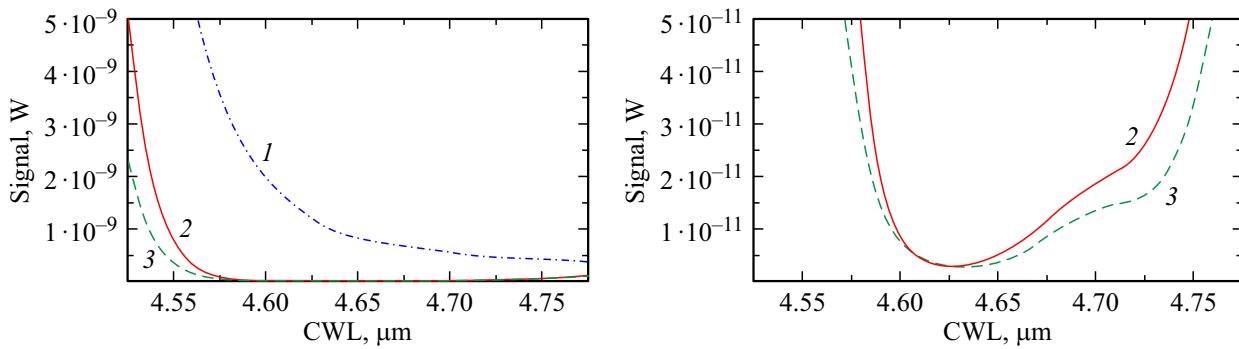


Рис. 9. Зависимость сигнала CO_2 3% от центральной длины волны ИК фильтра. Используются: — один (1) или два (2) фильтра „Alcor Technologies“ (λ_c совпадает), 3 — гауссов фильтр $\delta = 80$ nm (FWHM).

разованию выражения (1) к выражениям:

$$P(\lambda_c) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - e^{-k(\lambda)Nd}) P_{LED}(\lambda) R(\lambda_c, \lambda) \tau_o d\lambda, \quad (2)$$

$$P(\lambda_c) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - e^{-k(\lambda)Nd}) P_{LED}(\lambda) R(\lambda_c, \lambda)^2 \tau_o d\lambda, \quad (3)$$

где $R(\lambda_c, \lambda)$ — пропускание реального узкополосного фильтра „Alcor Technologies“, центр пропускания которого смещен до значения λ_c (рис. 8). Выражение (2) учитывает установку одного ИК фильтра, а выражение (3) — двух. Отметим, что ширина спектра пропускания фильтра „Alcor Technologies“ близка к расчетному значению $\delta \sim 80$ nm.

Расчет по (2) показал, что установка только одного ИК фильтра приводит к высокой перекрестной чувствительности измерений к CO_2 (рис. 9). Полученный результат указывает на необходимость учета характеристик пропускания реального фильтра при расчете избирательности. Поэтому для повышения селективности требовалась либо „установка“ в модель двух фильтров, либо изготовление фильтра с пропусканием в области хвостов $\sim 0.01\%$. На практике дешевле и проще реализовать первое условие. Учитывая последнее, дальнейшие расчеты сигналов веществ выполнялись с двумя реальными фильтрами в соответствии с выражением (3).

Вычисленные по (3) сигналы датчика для CO $N = 1 \text{ mg/m}^3$, CO_2 $N = 3\%$ и воды $N = 20000 \text{ mg/m}^3$ ($N = 20 \text{ g/m}^3$) приведены на рис. 10, на рис. 11 показана избирательность датчика CO к влиянию CO_2 и влаги. В своих расчетах за избирательность β мы приняли отношение величины сигнала от 1 mg/m^3 CO к сигналу соответствующей концентрации мешающей примеси. Обратная величина избирательности равна погрешности измерений, выраженной в единицах концентрации CO (например, при избирательности 2 погрешность составляет 0.5 mg/m^3 CO). Также для оценки падения уровня чувствительности CO на график избирательности

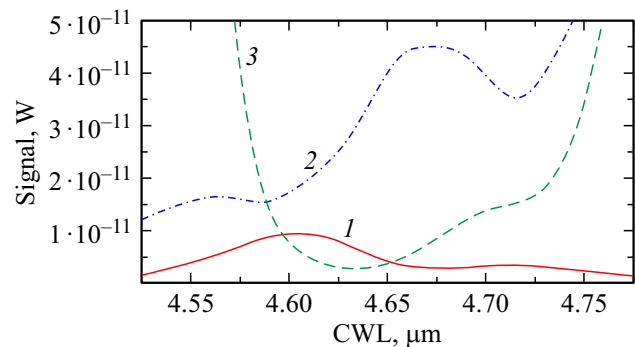


Рис. 10. Зависимость сигналов от центральной длины волны ИК фильтра „Alcor Technologies“ (используются 2 фильтра): 1 — CO (1 mg/m^3), 2 — H_2O (20 g/m^3), 3 — CO_2 (3%).

рис. 11 наложен относительный уровень сигнала CO в зависимости от λ_c .

Из приведенных графиков следует, что для CO_2 и воды наиболее благоприятные области меньшей чувствительности оказываются разнесенными по спектру. Максимум избирательности для CO_2 соответствует $\lambda_c = 4.62 \mu\text{m}$, тогда как для воды — $\lambda_c = 4.58 \mu\text{m}$. Учитывая, что уровень сигнала влаги 20 g/m^3 во всем диапазоне длин волн выше уровня сигнала CO , то для корректировки измерений в условиях изменения влаги более чем на 8 g/m^3 ($\beta = 1$, $\lambda_c \approx 4.6 \mu\text{m}$) в конструкцию прибора целесообразно включить недорогой датчик влажности с точностью показаний $\sim 0.5\text{--}1 \text{ g/m}^3$. В этом случае при выборе оптимальной точки λ_c следует ориентироваться на максимальную избирательность к CO_2 при допустимом падении чувствительности к CO . Для нашего датчика мы выбрали центральную длину волны ИК фильтра $\lambda_c = 4.61 \mu\text{m}$, для которой избирательность $\beta = \text{CO}_{N=1 \text{ mg/m}^3} / \text{CO}_{2N=3\%}$ близка к максимальной и равна $\beta = 2.4$. Уровень чувствительности к CO для $\lambda_c = 4.61$ падает всего на 5% и также близок к максимальному. Избирательность к воде для $\lambda_c = 4.61$ составляет 0.4, это примерно на 33% меньше максимального значения (для $\lambda_c = 4.58$ избирательность к воде $N = 20 \text{ g/m}^3$ около 0.6). Если же в конструкцию не

включать датчик влаги, то условия эксплуатации должны исключать изменения влаги более чем на $\pm 8 \text{ g/m}^3$. Для CO_2 при $\beta = 1$ и $\lambda_c = 4.61 \mu\text{m}$ максимальная допустимая концентрация, не вызывающая погрешности более 1 mg/m^3 по CO , равна $N = 7.2\%$ ($7.2\% = 3\% \cdot 2.4$).

Определение отношения сигнал/шум

Найденные значение λ_c и δ позволили определить уровень отношения „сигнал/шум“. Мощность полезного сигнала, рассчитанная по (3) для $\lambda_c = 4.61 \mu\text{m}$, равна $8.8 \cdot 10^{-12} \text{ W}$. Средняя величина сигнала на приемнике определяется выражением:

$$P_0 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{LED}(\lambda) R(\lambda_c, \lambda)^2 \tau_0 d\lambda \approx 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ W}.$$

Следовательно, доля мощности полезного сигнала от его средней величины составляет около $2 \cdot 10^{-5}$.

При оценке уровня шума мы учитывали токовый I_{oa} и вольтовый U_{oa} шум операционного усилителя (ОУ), дробовый шум I_{shot} , а также тепловой шум фотоприемника I_{heat} :

$$I_n(R) = 2 \sqrt{\left(I_{oa}^2 + \left(\frac{U_{oa}}{R} \right)^2 + I_{shot}^2 + I_{heat}^2 \right) \Delta f}$$

$$= 2 \sqrt{\left(I_{oa}^2 + \left(\frac{U_{oa}}{R} \right)^2 + 2eI_o + \frac{4kT}{R} \right) \Delta f}, \quad (4)$$

где $I_{shot} = \sqrt{2eI_o}$ [20], e — заряд электрона, I_o — средняя величина тока через фотодиод (для фотодиода токовая чувствительность близка к 1 A/W , поэтому $I_o = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ A}$), $I_{heat} = \sqrt{\frac{4kT}{R}}$, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ — постоянная Больцмана, $T = 303 \text{ K}$ — температура фотодиода, R — сопротивление фотодиода, Δf — ширина полосы частот электрического тракта, определяемая по

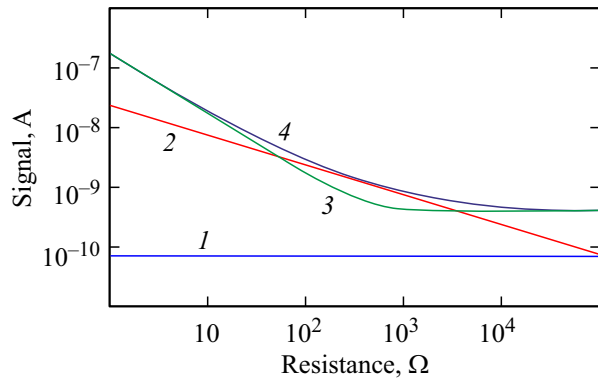


Рис. 12. Зависимость величины шума от сопротивления мезы фотодиода. 1 — вклад дробового шума; 2 — вклад теплового шума фотодиода PD 47; 3 — вклад шума ОУ; 4 — учитывается суммарный вклад всех перечисленных источников шума.

уровню затухания 3 dB, $\Delta f = 1/(2\pi\tau)$ [20], τ — постоянная времени электрического тракта.

Для разрабатываемого датчика мы приняли $\tau = 1 \text{ s}$, $\Delta f = 0.16 \text{ Hz}$, в качестве ОУ первого каскада усиления электрического тракта был выбран низкошумящий усилитель AD797 с значением $I_{oa} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ A(Hz)}^{-1/2}$, $U_{oa} = 0.9 \cdot 10^{-9} \text{ V(Hz)}^{-1/2}$. Число 2 перед корнем выражения (4) означает, что шум оценивался по уровню $\pm 2\text{СКО}$ (95% вероятность для нормального закона распределения ошибок).

На рис. 12 показаны результаты расчета по (4) зависимости уровня шума $I_n(R)$ от сопротивления мезы фотодиода. Также на рис. 12 представлены графики $I_n(R)$, при условии, что шум определялся вкладом отдельных составляющих: только операционным усилителем, дробовым шумом или тепловым шумом фотоприемника PD 47. Из графиков следует, что в области сопротивлений 100–3000 Ω основным источником шума является тепловой шум фотоприемника, а вне указанной зоны — шум операционного усилителя. Для выбранной температуры фотодиода -30°C сопротивление составляет около 300 Ω , и шумовой ток по (4) равен $I_n = 6.4 \cdot 10^{-12} \text{ A}$. Соответственно, отношение „сигнал/шум“ равно $I(1 \text{ mg/m}^3 \text{ CO})/I_n = 8.8 \cdot 10^{-12} \text{ A}/6.4 \cdot 10^{-12} \text{ A} \approx 1.4$.

Выбор характеристик фильтра опорного канала

Для разрабатываемого датчика CO повысить долговременную стабильность измерений предполагалось введением в систему опорного канала, не чувствительного к целевому газу [17]. В таком случае изменение светового потока, не связанное с появлением газа (в результате, например, изменения мощности излучателя, загрязнения или „старения“ оптики, рассеяния излучения на аэрозолях), должно вызывать близкие относительные изменения сигналов в измерительном и в опорном каналах. Нормируя измерительный сигнал на сигнал опорного

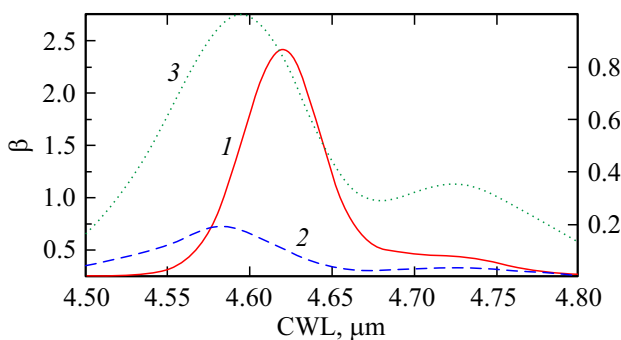


Рис. 11. Зависимость избирательности β от центральной длины волны ИК фильтра „Alcor Technologies“: 1 — $\beta = \text{CO}_{N=1 \text{ mg/m}^3}/\text{CO}_{2,N=3\%}$, 2 — $\beta = \text{CO}_{N=1 \text{ mg/m}^3}/\text{H}_2\text{O}_{N=20 \text{ g/m}^3}$, 3 — сигнал $\text{CO} 1 \text{ mg/m}^3$ от центральной длины волны, нормированный на максимальное значение.

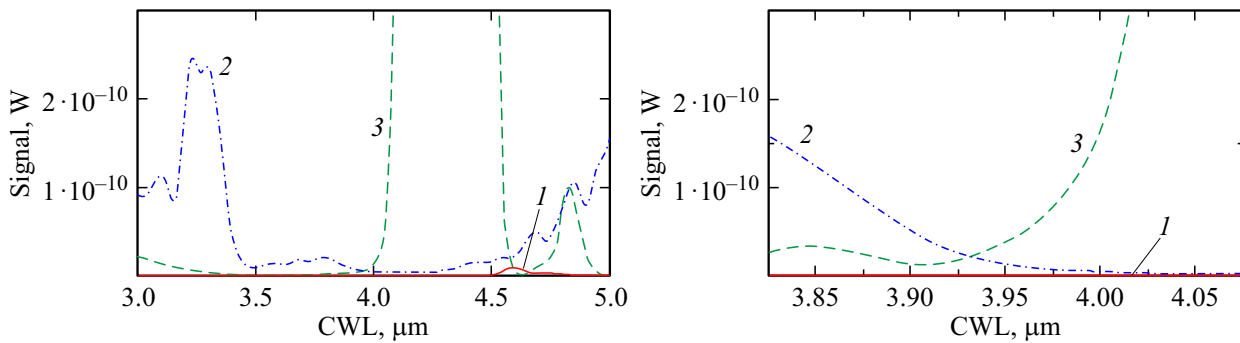


Рис. 13. Зависимости сигналов опорного канала от центральной длины волны ИК фильтра „Alcor Technologies“, измеренные при использовании двух фильтров (а) и их участки в окрестности $3.95 \mu\text{m}$ (b): 1 — CO (1 mg/m^3), 2 — H_2O (20 g/m^3), 3 — CO_2 (3%).

Таблица 2. Расчетные значения избирательности и предельных концентраций примесей

Мешающая примесь	Концентрация примеси, $N_p \text{ mg/m}^3$	Избирательность β_{iv}		Максимальная концентрация $C_{lim}, \text{mg/m}^3$ ($\beta = 1$)	
		$\lambda_c = 4.61 \mu\text{m}$	$\lambda_c = 3.92 \mu\text{m}$	$\lambda_c = 4.61 \mu\text{m}$	$\lambda_c = 3.92 \mu\text{m}$
H_2O	20000	0.4	3.3	8000	66000
CO_2	3%	2.4	4.9	7.2%	14.7%
NO	0.5	$3.0 \cdot 10^9$	$1.8 \cdot 10^7$	100%	100%
NO_2	0.5	$2.0 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^8$	100%	100%
N_2O	0.5	3.7	5.4	1.85	2.7
H_2S	1	$7.6 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^3$	$7.6 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^3$
CH_4	50	788	1.9	$3.9 \cdot 10^4$	95.0
C_2H_6	50	$6.0 \cdot 10^4$	$6.0 \cdot 10^4$	$3.0 \cdot 10^6$	$6.0 \cdot 10^6$
HCl	0.5	$1.6 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^4$	$8.0 \cdot 10^4$	$6.0 \cdot 10^3$
HBr	1	$3.3 \cdot 10^7$	60	$3.3 \cdot 10^9$	60
HF	0.05	$2.4 \cdot 10^{11}$	$2.9 \cdot 10^9$	100%	100%
NH_3	0.8	$5.3 \cdot 10^4$	288.8	$4.2 \cdot 10^4$	231
H_2CO	0.8	$7.5 \cdot 10^6$	$3.3 \cdot 10^4$	$6.0 \cdot 10^6$	$2.6 \cdot 10^4$
SO_2	0.5	$3.9 \cdot 10^8$	229.1	100%	114.6
HCN	1	$3.7 \cdot 10^3$	370.0	$3.7 \cdot 10^3$	370
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^*$	10	4	7.6	40	76

Примечание.* Данные на основе базы WebBook [21] (спектральное разрешение 0.1 cm^{-1}).

канала, можно существенно снизить чувствительность измерений к указанным внешним факторам, обеспечить самокалибровку датчика и, как следствие, высокую долговременную стабильность.

При выборе характеристик ИК фильтра опорного канала λ_c , δ необходимо было обеспечить два условия:

— чувствительность к CO в опорном канале должна быть на 1–2 порядка ниже отклика на CO в измерительном канале;

— чувствительность к CO_2 $N = 3\%$ и воде $N = 20 \text{ g/m}^3$ не должна превышать уровень отклика на 1 mg/m^3 CO (уровень сигнала должен быть ниже $8.8 \cdot 10^{-12} \text{ W}$).

По аналогии с расчетом фильтров измерительного канала использование одного реального фильтра и увеличение ширины полосы пропускания фильтра δ приводит к нелинейному росту чувствительности к CO_2 и

воде. В связи с этим для опорного канала мы также ограничили ширину уровнем $\delta \approx 80\text{--}90 \text{ nm}$ и ввели требование на установку двух фильтров.

Расчет, выполненный по формуле (3), показал, что в диапазоне излучения светодиода LED 42 $\lambda = 2.8\text{--}5.3 \mu\text{m}$ отклик на CO отсутствует для всех длин волн, кроме области около $4.6 \mu\text{m}$ (рис. 13, a, b). Такие результаты были ожидаемы, учитывая вид спектра поглощения CO (рис. 2).

Сравнивая сигналы CO_2 $N = 3\%$ и воды $N = 20 \text{ g/m}^3$, можно заметить, что только около $3.9 \mu\text{m}$ их уровень не превышает величины отклика полезного сигнала CO 1 mg/m^3 ($\sim 10^{-11} \text{ W}$). Для фильтра опорного канала мы выбрали центральную длину волны $\lambda_c = 3.92 \mu\text{m}$ — данная точка расположена вблизи пересечения графиков сигналов, соответствует практически минимальной чувствительности к CO_2 и относительно низкой чувствитель-

ности к воде. Отметим, что в литературе, как правило, в качестве опорного канала указывается область около $3.9\ \mu\text{m}$, но при этом не уточняются данные по допустимому разбросу характеристик фильтра.

На основе полученных результатов такие данные можно вычислить. Например, ограничиваясь допустимой погрешностью показаний по опорному каналу $\pm 0.5\ \text{mg}/\text{m}^3$ CO, допустимый разброс центральной длины волны фильтра равен $\lambda_c = 3.92 \pm 0.03\ \mu\text{m}$.

Расчет избирательности измерительного и опорного каналов датчика CO

Расчет перекрестной чувствительности датчика выполнялся на основе спектральной базы данных Hitran [19] (табл. 2). Список мешающих примесей включал вещества, появление которых возможно при пожаре одновременно с CO. Дополнительно в табл. 2 были включены метан, этан и этиловый спирт, экспериментальный спектр последнего доступен в базе данных NIST Chemistry WebBook [21]. Сигналы отдельных газов вычислялись на основе выражения (3), в котором для измерительного и опорного каналов использовались найденные значения центральных длин волн ИК фильтров $\lambda_c = 4.61\ \mu\text{m}$ и $\lambda_c = 3.92\ \mu\text{m}$ соответственно. Как и ранее, избирательность (β_{ilv}) вычислялась как отношение сигнала CO $N = 1\ \text{mg}/\text{m}^3$ к сигналу соответствующей концентрации примеси, приводимой в таблице. Исходно для расчета брались концентрации веществ N_p , которые близки, либо равны уровню ПДК. Затем на основе полученных данных по формуле:

$$C_{\text{lim}} = N_p \beta_{ilv}$$

рассчитывалась предельная концентрация примеси C_{lim} , в присутствии которой погрешность не превышает $1\ \text{mg}/\text{m}^3$ по уровню CO (сигнал менее $8.8 \cdot 10^{-12}\ \text{W}$).

Как следует из табл. 2, для большинства веществ избирательность оказывается достаточно высокой. Меньшее значение избирательности оказывается для CO₂, закиси азота N₂O, метана, спирта этилового $2 < \beta_{ilv} < 4$. Для $20\ \text{g}/\text{m}^3$ воды, как указывалось ранее, $\beta_{ilv} = 0.4$. Тем самым расчет показывает, что из-за многообразия спектров мешающих примесей для двух спектральных диапазонов высокую избирательность одновременно для всех веществ обеспечить трудно. Такие мешающие примеси как метан, бромоводород, цианистый водород проявляют высокую избирательность только по измерительному каналу и существенно меньшую по опорному.

На основе полученных данных можно оценить границы применимости разработанного датчика. Предельные концентрации мешающих примесей, при которых $\beta = 1$, приведены в табл. 2 в двух последних столбцах. Если указанная перекрестная чувствительность не является достаточной для конкретного применения, то избирательность датчика может быть увеличена за счет:

— корректировки показаний, получаемых по параллельному каналу измерений от датчика выбранной мешающей примеси, например, датчика влаги;

— доработки оптической схемы датчика, с целью применения более селективных, корреляционных методов измерений [22,23];

— отказа от опорного канала $3.9\ \mu\text{m}$ и измерения текущего уровня нуля при помощи дополнительного газового канала. В этом случае дополнительный газовый канал обеспечивает периодическую подачу чистого отфильтрованного воздуха, и алгоритм анализа строится на сравнении сигналов основного и дополнительного газовых каналов. Также отказ от опорного канала $3.9\ \mu\text{m}$ возможен при использовании измерительного и опорного спектральных каналов, имеющих схожие характеристики ИК фильтров, но различную длину оптического пути [13].

Указанные решения удорожают стоимость датчика, но это неизбежная плата за повышение его качества.

Заключение

Разработана оптическая схема малогабаритного датчика монооксида углерода, уровень пороговой чувствительности которого равен $1\ \text{mg}/\text{m}^3$. Габаритные размеры схемы составили $75 \times 35 \times 30\ \text{mm}$ при длине оптического пути $10\ \text{cm}$. Указанная погрешность измерений теоретически обеспечена за счет применения быстродействующих светодиодов и малошумящих фотодиодов, высокой пропускной способности оптической схемы с малыми потерями на вентилировании и эффективной фильтрации шумов вне рабочей частоты светодиода. Использование в датчике дополнительного опорного канала позволило ввести самокалибровку датчика, что создает долговременную стабильность измерений. Применение термостабилизации светодиода и фотодиодов датчика определило по расчету стабильность погрешности измерений в рабочем диапазоне температур $0-50^\circ\text{C}$. Оптимизированы параметры узкополосных ИК фильтров, обеспечивающие приемлемую чувствительность к CO. В результате расчета подтверждена необходимость применения спектра пропускания реальных фильтров. Это позволило учесть влияние мешающих примесей в области „хвостов“ ИК фильтра. В завершении расчета определены границы применимости разработанного датчика и предложены пути повышения селективности измерений.

Список литературы

- [1] С.И. Индиаминов, А.А. Ким. Судебная медицина, 6 (4), 4 (2020). DOI: 10.19048/fm344 [S.I. Indiaminov, A.A. Kim. Russian J. Forensic Medicine, 6 (4), 4 (2020). DOI: 10.19048/fm344].
- [2] ГОСТ Р 57717-2017 [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200147096>

- [3] СанПиН 1.2.3685-21 [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=6540IN>.
- [4] J. Mikołajczyk, Z. Bielecki, T. Stacewicz, J. Smulko, J. Wojtas, D. Szabra, L. Lentka, A. Prokopiuk, P. Magryta. *Metrol. Meas. Syst.*, **23** (5), 205 (2016). DOI: 10.1515/mms-2016-0026
- [5] J. Mikołajczyk, J. Wojtas, Z. Bielecki, T. Stacewicz, D. Szabra, P. Magryta, A. Prokopiuk, A. Tkacz, M. Panek. *Metrol. Meas. Syst.*, **23** (3), 481 (2016). DOI: 10.1515/mms-2016-0030
- [6] J. Wong, M. Schell. *Sensor Review*, **31** (1), 70 (2011). DOI: 10.1108/02602281111099116
- [7] Datasheet smartGAS [Электронный ресурс]. URL: <https://www.smartgas.eu/en/>
- [8] Datasheet Cubic [Электронный ресурс]. URL: <https://en.gassensor.com.cn/>
- [9] Datasheet Promisense [Электронный ресурс]. URL: <http://en.promisense.com/index.php>
- [10] Datasheet Euro-Gas [Электронный ресурс]. URL: <https://eurogas.ie/products/gas-detection/gas-sense/analogue-gas-detectors/>
- [11] Datasheet Ecotech [Электронный ресурс]. URL: <https://www.acoem.com/australasia/products/ambient-air/air-quality-gas-analyzers/co-analyser/serinus-30/>
- [12] Datasheet Horiba [Электронный ресурс]. URL: <https://www.horiba.com/int/process-and-environmental/products/detail/action/show/Product/pg-300-series-257/>
- [13] J. Hodgkinson, R. Tatam. *Meas. Sci. Technol.*, **24** (1), 012004 (2012). DOI: 10.1088/0957-0233/24/1/012004
- [14] C. Hummelgård, I. Bryntse, M. Bryzgalov, J.-Å. Henning, H. Martin, M. Norén, H. Rödjegård *Urban Climate*, **14** (3), 342 (2015). DOI: 10.1016/j.uclim.2014.09.001
- [15] K. Li, B. Wang, M. Yuan, Z. Yang, C. Yu, W. Zheng. *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, **19** (19), 12828 (2022). DOI: 10.3390/ijerph191912828
- [16] ИоффеЛЕД [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ioffeled.com>
- [17] S. Fanchenko, A. Baranov, A. Savkin, V. Sleptsov. In: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* (IOP Publishing, 2016), vol. 108. DOI: 10.1088/1757-899X/108/1/012036.
- [18] Zemax EE 2006 version, optical raytrace software package, Zemax, Redmond, WA, USA, 2006.
- [19] Hitran [Электронный ресурс]. URL: <https://hitran.iao.ru/>
- [20] Г.Г. Ишанин, Э.Д. Панков, В.П. Челибанов. *Приемники излучения*, (Папирус, СПб., 2003).
- [21] NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry>
- [22] P. Chambers, E. Austin, J. Dakin. *Meas. Sci. Technol.*, **15** (8), 1629 (2004). DOI: 10.1088/0957-0233/15/8/034
- [23] E. Vargas-Rodríguez, H. Rutt. *Sensors and Actuators B*, **137**, 410 (2009). DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.013