

Применение электрохимических датчиков газа компании Membrapor

Автор статьи: Коваль Юрий Анатольевич, yurikov@sea.com.ua




Компания Membrapor (www.membrapor.ch) была основана в 1995 году в городе Цюрих (Швейцария), разработав принципиально новые газодиффузионные электроды и электрохимические датчики токсичных газов на базе инновационных идей, позволяющие этим датчикам быть высоконадежными и чувствительными.

Электрохимические датчики газа Membrapor используются в стационарных и портативных приборах, для разнообразных применений в химической промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине, в промышленных и жилых помещениях, включая системы обнаружения газа, детекторы персональной безопасности, анализаторы газов сгорания и устройства контроля выдыхаемых газов.




Принцип работы датчика прост, надежен, и недорог. Они наиболее популярны для высокочувствительного измерения концентрации токсичных газов. Современная технология изготовления датчиков позволяет производить не только относительно простые газодиффузионные электроды для этих датчиков, покрытые одним катализатором на политетрафторэтиленовой основе, но и сложные электроды, содержащие несколько катализаторов или несколько слоев электрода. Благодаря этому, газовые датчики Membrapor являются прочными, точными, оптимально настроенными на измеряемый газ и позволяют производить измерения на низких уровнях ppm и в агрессивной окружающей среде. В таблице 1 приведены электрохимические датчики газа компании Membrapor, которые вы можете заказать в офисе официального дистрибьютора на территории Украины - ООО СЭА Электроникс, тел. 044 296-24-00, e-mail: info@sea.com.ua.



Таблица 1 Характеристики датчиков газа Membrapor

Измеряемый газ	Тип датчика			Диапазон измеряемых концентраций	Применения			Примечание
	 Стандартный размер (3-Серия)	 Компактный размер (7-Серия)	 Миниатюрный размер (4-Серия)		Стационарные измерители	Портативные измерители	Дымовой контроль	
CO		<u>CO/CF-200</u>		0 - 200	X			Высокая чувствит., фильтр
	<u>CO/SF-500-S</u>		<u>CO/MF-500</u>	0 - 500	X	X		Высокая чувствит., фильтр
	<u>CO/SF-1000</u>	<u>CO/CF-1000</u>		0 - 1000	X			фильтр
	<u>CO/S-1000</u>	<u>CO/C-1000</u>		0 - 1000	X			
	<u>CO/SF-1000-S</u>			0 - 1000	X			Фильтр, недорогой
	<u>CO/SF-2000-S</u>	<u>CO/CF-2000</u>	<u>CO/MF-2000</u>	0 - 2000		X	X	Новинка в комп. размерах
	<u>CO/SF-4000-S</u>			0 - 4000			X	с фильтром, недорогой
	<u>CO/SFA-1000</u>	<u>CO/CFA-1000</u>		0 - 1000	X		X	с H2 компенсацией
			<u>CO/MFA-500</u>	0 - 500		X		с H2 компенсацией
		<u>CO/CFA-10000</u>		0 - 10'000	X			с H2 компенсацией
	<u>CO/SF-4E-S</u>			0 - 2000			X	с H2 компенсацией
	<u>CO/SF-2E</u>			0 - 300	X			2-электрода, фильтр
	<u>CO/SF-2E-S</u>			0 - 300	X			2-электрода, фильтр, недорогой
NH3	<u>NH3/SR-200</u>	<u>NH3/CR-200</u>		0 - 100	X			Датчик аммиака
			<u>NH3/MR-100</u>	0 - 100		X		
	<u>NH3/SR-1000</u>	<u>NH3/CR-1000</u>		0 - 1000	X			
H2S	<u>H2S/S-50</u>	<u>H2S/C-50</u>	<u>H2S/M-50</u>	0 - 50	X	X		Высокая чувствит.
			<u>H2S/M-100</u>	0 - 100		X		
	<u>H2S/S-200</u>	<u>H2S/C-200</u>		0 - 200	X			
			<u>H2S/M-500</u>	0 - 50	X			
SO2	<u>SO2/S-20</u>	<u>SO2/C-20</u>	<u>SO2/M-20</u>	0 - 20	X	X		Высокая чувствит.
		<u>SO2/CF-20</u>	<u>SO2/MF-20</u>	0 - 20	X	X		фильтр
	<u>SO2/SF-100</u>	<u>SO2/CF-100</u>		0 - 100	X			фильтр
	<u>SO2/S-100</u>	<u>SO2/C-100</u>		0 - 100	X			
	<u>SO2/SF-2000-S</u>			0 - 2000			X	фильтр, недорогой
<u>SO2/S-2000-S</u>			0 - 2000			X	недорогой	

Продолжение таблицы 1 Характеристики датчиков газа Membrapor

Измеряемый газ	Тип датчика			Диапазон измеряемых концентраций	Применения			Примечание
	 Стандартный размер (3-Серия)	 Компактный размер (7-Серия)	 Миниатюрный размер (4-Серия)		Стационарные измерители	Портативные измерители	Дымовой контроль	
NO	NO/S-25	NO/C-25		0 - 25	X			Высокая чувствит.
	NO/SF-100	NO/CF-100		0 - 100	X			фильтр
	NO/S-100	NO/C-100		0 - 100	X			
			NO/M-250	0 - 250		X		
			NO/M-1000	0 - 1000		X		Новинка
		NO/SF-2000-S		0 - 2000			X	фильтр, недорогой
NO2	NO2/S-20	NO2/C-20	NO2/M-20	0 - 20	X	X		
	NO2/S-20-S		NO2/M-2E	0 - 20	X	X		2-электрода
	NO2/S-500-S			0 - 500			X	недорогой
Cl2	Cl2/S-20	Cl2/C-20	Cl2/M-20	0 - 20	X	X		Датчик хлора
HCl	HCl/S-20	HCl/C-20	HCl/M-20	0 - 20	X	X		Датчик хлористого водорода
H2	H2/S-1000	H2/C-1000	H2/M-1000	0 - 1000	X			Датчик Хлора
	H2/SA-1000	H2/CA-1000		0 - 1000	X			с CO компенсацией
PH3	PH3/S-5	PH3/C-5	PH3/M-5	0 - 5	X	X		Датчик фосфина
			PH3/M-20	0 - 20		X		новинка
SiH4	SiH4/S-50	SiH4/C-50	SiH4/M-50	0 - 50	X	X		Датчик Силана
O3	O3/S-5	O3/C-5		0 - 5	X			Датчик Озона
C2Cl4	PER/S-500			0 - 500	X			Датчик перхлората
CH2O	CH2O/S-10	CH2O/C-10		0 - 10	X			Датчик формальдегида
C2H4		C2H4/C-2000		0 - 2000	X			Датчик этилена

Для ускорения процесса ознакомления разработчиков с электрохимическими датчиками газа привожу рекомендации компании Membrapor по их применению:

Правила хранения и транспортировки датчиков

В трехэлектродных датчиках работающих без смещения, рабочий электрод (W) и электрод сравнения (R) – закорочены пружиной между собой, чтобы стабилизировать ток базового уровня. Пружина должна быть удалена перед установкой в электронную схему.

В трехэлектродных датчиках окиси азота электроды (W) и (R) не закорачиваются, потому что они работают без смещения.

В двухэлектродных датчиках рабочий (W) и вспомогательный (C) электроды – закорачиваются пружиной, чтобы стабилизировать ток базового уровня. Перед установкой в электронную схему пружина должна быть удалена.

Датчики не должны подвергаться воздействию органическими парами и температурам вне диапазона от -30°C до 50°C. Для увеличения срока хранения, датчики должны сберегаться в чистых и сухих контейнерах, где обеспечивается температура от +5°C до +20°C. Они не должны находиться в помещениях, содержащих органические растворители или огнеопасные жидкости.

Соединение датчика с печатной платой

Выходы компактной (С) и миниатюрной (М) серий датчиков ни в коем случае не должны паяться, так как гарантийная рекламация уже не будет приниматься поставщиком. Соединение выводов этих датчиков с платой должно быть сделано через соответствующие разъемы, например фирмы Buerklin (www.buerklin.com). Для выводов диаметром 1 мм подойдет модель разъема 20F2611, для выводов диаметром 1,5 мм, подойдет модель разъема 20F2627 фирмы Buerklin. Соединение выводов стандартной (S) или уменьшенной (S-S) серий датчиков с платой осуществляется с помощью пайки к ним удлинительных проводников.

Токи и напряжения, генерируемые датчиками при работе в нормальных условиях с температурой +20°C.

Выходные токи

В рекомендуемом диапазоне газовых концентраций все типы электрохимических датчиков линейны, и генерируемый выходной ток датчика описывается уравнением:

чувствительность [nA/ppm] x газовая концентрация [ppm] = выходной ток [nA]

В датчиках с тремя электродами, так называемые трехэлектродные ячейки, рабочий электрод управляется относительно неполяризованного электрода сравнения, внешней электрической схемой на основе операционного усилителя IC2, входящего в схему потенциостата (см. рис. 1) – прибора, управляющего напряжением на датчике. В отличие от датчиков с 2 электродами, здесь потенциал рабочего электрода не зависит от поляризации вспомогательного электрода.

Трехэлектродные датчики демонстрируют линейную зависимость между выходным током и газовой концентрацией. Выходной ток датчика ограничивается сверху током насыщения управляющего внешнего усилителя IC2. В точке насыщения, дальнейшее изменение выходного тока датчика не возможно с увеличением газовой концентрации. Максимальное ограничение по току операционных усилителей, используемых для управления датчиком с 3 электродами, обычно не превышает 50mA. При этом следует учитывать, что при эксплуатации указанных датчиков газа с газовыми концентрациями выше номинального диапазона, гарантийные рекламации поставщиком приниматься не будут.

Генерируемые напряжения

Для трехэлектродных датчиков, при работе в нормальных условиях, потенциал ячейки будет равен сумме потенциалов между рабочим электродом (W) и электродом сравнения (R), а также между электродом сравнения (R) и вспомогательным электродом (C).

Для датчиков, работающих без смещения по напряжению, потенциал между рабочим электродом и электродом сравнения будет приближаться к нулю (<10mV). Потенциал вспомогательного электрода, однако, свободно изменяется относительно электрода сравнения и поляризуется, генерируя требуемый ток ячейки. Степень поляризации зависит от времени работы датчика и концентрации газа. Однако, как только поляризация возросла до 1.05 В, вспомогательный электрод начнет создавать водород, и дальнейшая поляризация будет невозможна. Это означает, что максимальное теоретическое напряжение ячейки для датчика без смещения будет 1.05 В.

Для датчиков, работающих со смещением, вышеупомянутое рассмотрение потенциала между электродами С и R применяется идентично, однако потенциал между электродами W и R будет больше чем ноль. Напряжение смещения +300 мВ рекомендуется устанавливать для датчиков оксида азота (NO). Поэтому максимальное теоретическое напряжение ячейки для датчиков со смещением - 1.35 В. Однако на практике, при таком напряжении ячейки, вспомогательный электрод не поляризуется, поскольку создается водород. Поэтому, рабочее напряжение смещения ячейки в действительности - обычно меньше чем 1.2 В.

Максимальные рабочие напряжения и токи

Максимальное напряжение при холостом ходе	Максимальный ток в нормальном режиме	Максимальный ток в режиме короткого замыкания
1,2 В	0,05 А	1 А

Разработка электрической схемы потенциостата

Рабочие принципы электрохимических датчиков газа

Рабочий электрод (W) откликается на измеряемый целевой газ, окисляя или восстанавливая этот газ, создавая ток, пропорциональный газовой концентрации. Этот ток поступает через вспомогательный электрод.

Электрод сравнения (R) используется схемой потенциостата, для поддержания заданного потенциала на рабочем электроде (W). Потенциал рабочего электрода (W) должен поддерживаться таким же, как и потенциал электрода сравнения (R), для датчиков без смещения, или с заданным отклонением для датчиков со смещением.

Вспомогательный электрод (C) расположен в цепи с рабочим электродом и восстанавливает некоторые химические вещества (обычно кислород), если рабочий электрод окисляет измеряемый газ, или окисляет, если рабочий электрод восстанавливает целевой газ. Потенциал вспомогательного электрода – плавающий и изменяется с увеличением газовой концентрации. Потенциал на вспомогательном электроде не важен, поскольку схема потенциостата может обеспечить достаточное напряжение и ток, чтобы обеспечить потенциал рабочего электрода таким же, как и потенциал электрода сравнения.

Все три электрода связаны внутренне через электролит. Электролит можно представить как резистор. Каждый электрод может быть рассмотрен как конденсатор большой емкости. Электроды содержат малые резистивные компоненты, которые можно считать как часть сопротивления электролита.

Электрическая схема для электрохимических датчиков, работающих без смещения

Схема потенциостата на рис. 1 выдает положительное напряжение для газов, которые окисляются, к ним относятся: CO, H₂S, SO₂, H₂, HCl, NH₃. В то же время, эта схема будет выдавать отрицательное напряжение для газов: NO₂, Cl₂ и O₃.

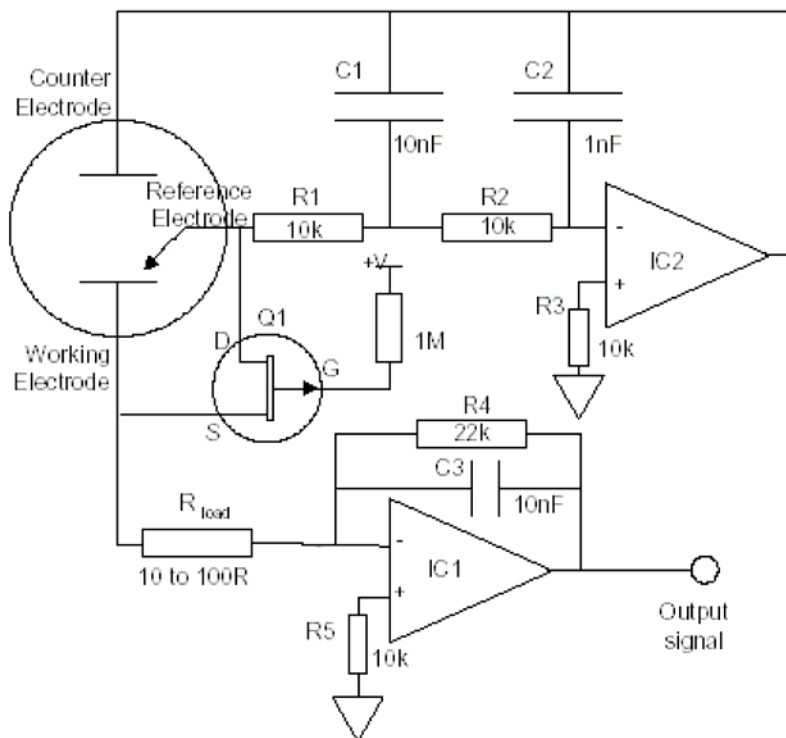


Рис. 1 Схема потенциостата для датчиков газа работающих без смещения

Операционный усилитель (ОУ) **IC2** выдает ток на вспомогательный электрод, балансируя ток, требуемый для рабочего электрода. IC2 усилитель должен иметь либо очень низкое, либо нулевое напряжение смещения. (При подаче питания на схему потенциостата, JFET транзистор Q1, работающий в обедненном режиме, переходит в высокоимпедансное состояние между истоком (S) и стоком (D), и IC2 генерирует ток, обеспечивающий рабочий электрод тем же потенциалом, что и электрод сравнения. Инвертирующий вход ОУ IC2 соединен с электродом сравнения и не должен потреблять значительный ток от этого электрода. В качестве **IC2** можно использовать ОУ типа OP-07, OP-90 от Intersil, а также LT1078 Linear Technology и другие подобные.

ОУ **IC1** как преобразователь тока в напряжение и его напряжение смещения, являются менее критичными, чем для **IC2**. OP-07 или подобный – это подходящий выбор для IC1. Резистор Rload должен иметь низкое сопротивление, например 10...33 Ома.

Коэффициент усиления **IC1** может изменяться резистором R4.

Все электрохимические датчики, работающие в режиме без смещения, снабжены переключателем, закорачивающей электроды (W) и (R). При установке этих датчиков в схему, переключатель должен быть удален и его функцию будет выполнять JFET транзистор Q1, замыкая сток (D) и исток (S) в обесточенном состоянии. Это гарантирует, что рабочий электрод будет иметь тот же потенциал что и электрод сравнения, когда схема потенциостата выключена.

Датчики, работающие со смещением по напряжению

Обычно, электрохимические датчики газа работают в режиме с нулевым смещением, однако, некоторые датчики, типа NO, требуют напряжения смещения +300 мВ.

Если вы собираетесь ввести в схему напряжение смещения, убедитесь, что это напряжение стабильно. Изменение напряжения смещения даже на несколько милливольт может воздействовать на чувствительность к газам, а быстрые изменения напряжения смещения всего лишь на один милливольт произведут переходные процессы с длительностью до часа на выходе датчика. Простой метод смещать датчик по напряжению показан на рисунке 2. Резистор нагрузки 10 кОм, соединенный с землей 10 кОм, может быть удален, чтобы уменьшить ток, выходящий с вывода Vbias.

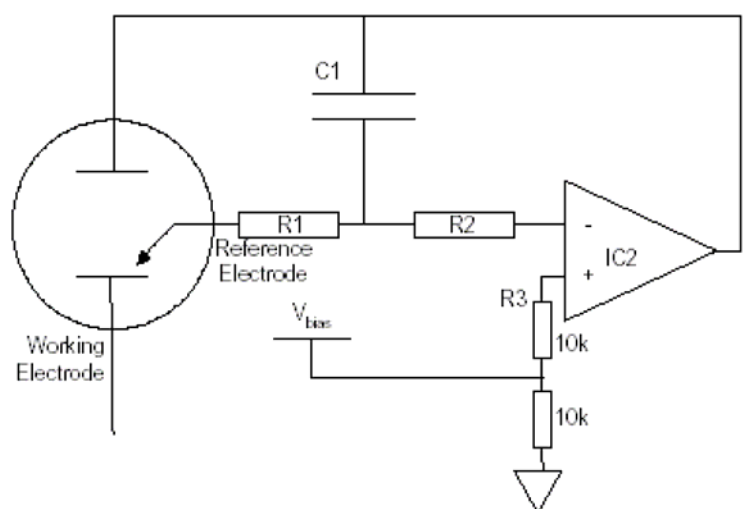


Рис. 2 Фрагмент схемы потенциостата для датчиков газа работающих со смещением

Напряжение смещения должно быть обеспечено, даже когда потенциостат отключен от электропитания. Обычно это достигается, использованием батарейки, которая остается в схеме на все время эксплуатации потенциостата. В этом случае, входное смещение ОУ IC2 не является критичным, однако его дрейф от температуры и других параметров должны быть по возможности минимальными.

Шумы

Желательно, располагать ОУ IC2 и IC1 непосредственно под датчиком газа, чтобы обеспечить минимальную длину, а следовательно и малое сопротивление соединяющих проводников, что в итоге позволяет достичь минимальный уровень выходных шумов и помех потенциостата.

Калибровка датчика

Обратите внимание, что электрохимические датчики газа имеют разброс по чувствительности около $\pm 15\%$. Так что необходима калибровка, чтобы скорректировать изменения по чувствительности от датчика к датчику. Кроме того, чувствительность дрейфует вниз со временем, обычно от 0.5 % до 2 % в месяц и изменяется в зависимости от окружающей температуры. При необходимости, Membrapor предлагает возможность покупателю заказать калиброванный или некалиброванный потенциостат в комплекте с любым из производимых электрохимических датчиков газа этой компании. Специалисты ООО СЭА Электроникс помогут вам подобрать оптимальный потенциостат.

Пример пересчета концентрации газа из мг/м³ в ppm

Многие начинающие разработчики детекторов газа часто сталкиваются с проблемой пересчета массовой концентрации газа (что требуют наши ГОСТы), выраженную в единицах - мг/м³, в объемную концентрацию (что предлагают использовать зарубежные производители датчиков газа), выраженную в единицах - ppm (миллионная доля объемной концентрации).

К примеру, для портативного детектора хлора (CL2), необходимо подобрать оптимальный датчик, имеющий возможность измерения абсолютной предельно-допустимой массовой концентрации CL2 в воздухе промышленных помещений равной 1 мг/м³. Формула пересчета из массовой в объемную концентрацию хлора (CL2) в ppm будет выглядеть так:

$$Cl2[ppm] = Cl2[мг/м^3] / d = (мг/м^3) : (мг/м^3) = 1/3,214 = 0.31111 \text{ ppm (миллионная доля концентрации).}$$

Где:

Cl2 [ppm] - абсолютная объемная концентрация CL2

Cl2[мг/м³] - абсолютная массовая концентрация CL2

d= 3,214 мг/м³= 3,214 г/л - плотность хлора, из справочников по химии или по ссылке в интернете:

http://www.habit.ru/tables/physics/gases_density.html, при нормальных условиях (давление - 1000 гПа, температура - 0°C).

Согласно полученному результату пересчета для объемной концентрации - 0.31111 ppm, оцениваем, какой датчик наиболее подходит для этой задачи по: измерительному диапазону, точности, чувствительности, селективности к интерференционным газам, времени наработки на отказ, стоимости, времени отклика, габаритным размерам, энергопотреблению, надежности и др. Из возможных вариантов, оптимальным оказался датчик Cl2/M-20 компании MEMBRAPOR, который и был заложен в проект.