

На правах рукописи

УДК 541.183

Богдасаров Олег Евгеньевич

**Универсальный детектор на базе резонатора на поверхностных
акустических волнах (ПАВ) для систем хроматографии**

05.13.05 – Элементы и устройства вычислительной
техники и систем управления

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА – 2006

Работа выполнена в Московском Государственном Техническом

университете им. Н.Э. Баумана

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Ивин Лев Федорович

Официальные оппоненты: к.х.н. Лупатов Виктор Михайлович
д.х.н. Золотарев Юрий Александрович

Ведущая организация: Общество с ограниченной ответственностью
«ЗетХром»

Защита диссертации состоится «___» _____ 2006 г. в _____ ч.
на заседании диссертационного совета Д.212.141.02 при Московском
Государственном Техническом Университете им. Н.Э. Баумана по адресу:
107005, г.Москва, 2-я Бауманская ул., д.5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Автореферат разослан «___» _____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета к.т.н. доцент Иванов В.А.

Список работ автора, вошедших в диссертацию

1. Пат. 224248 С2 (РФ). Датчик газов и паров на поверхностных акустических волнах / О.Е. Богдасаров, А.А. Жучков, Р.Г. Крышталь, А.П. Кундин, А.В. Медведь, В.В. Шемет // Б.И. – 2004. - №5.
2. Богдасаров О. Е., Крышталь Р.Г. Универсальный газовый датчик на основе резонатора на поверхностных акустических волнах для систем хроматографии // Датчики и системы. – 2004. - № 8 - С. 43-47.
3. Богдасаров О.Е., Крышталь Р.Г. Универсальный газовый датчик на основе резонатора на поверхностных акустических волнах для систем хроматографии // Сенсорная электроника и микросистемные технологии (СЭМСТ - 1). Тез. докл. - Одесса, 2004. - С. 174.
4. Газовый датчик на основе ПАВ-резонатора с «фазовым форматом» выходного сигнала / О. Е. Богдасаров, Р.Г. Крышталь, А.В. Медведь, В. В. Шемет // Датчики и системы. – 2003. - №11 - С. 9-13.
5. Газовый датчик на основе ПАВ-резонатора с «фазовым форматом» выходного сигнала / О.Е. Богдасаров, Р.Г. Крышталь, А.В. Медведь, В.В. Шемет // Сенсорная электроника и микросистемные технологии (СЭМСТ - 1). Тез. докл. - Одесса, 2004. - С. 164.
6. Богдасаров О. Е., Крышталь Р.Г., Медведь А.В. Некоторые возможности повышения чувствительности датчиков, основанных на резонаторах на поверхностных акустических волнах // Радиотехника и электроника. - 2005. - Т.50, №6 - С. 1-9.
7. А.С. 2004610616 (РФ). Программа хроматографического анализа Z-lab / О.Е. Богдасаров, О.В. Богдасарова, А.А. Колотвинов // Оф. бюл. агентства по патентам и тов. знакам. – 2004. - №2 (472004).

На основании полученных результатов делается вывод о том, разработанный детектор сочетает в себе преимущества сразу двух наиболее часто применяемых в хроматографии детекторов: детектор по теплопроводности (ДТП) и детектор ионизационно-пламенный (ДИП) и не уступает по чувствительности ДТП и более чем в 60 раз превосходит по чувствительности ДИП.

Были также проведены метрологические исследования универсального детектора по ГОСТ 11.002-73, который регламентирует использование хроматографических систем в качестве средств измерения. По данному ГОСТ для таких систем определяются величины средних квадратических отклонений для величин времен выхода, высоты и площади пиков анализируемых веществ. По результатам эксперимента величины СКО не превысили 1%, что является приемлемой величиной для современных хроматографических систем.

В заключении приводятся основные результаты, полученные в диссертации:

1. Введение теплоизолирующей прокладки в стандартный детектор на ПАВ позволило существенно расширить класс анализируемых веществ при использовании его в составе хроматографических систем.
2. Использование детектора в фазовом режиме позволило увеличить его чувствительность на порядок, что может быть использовано в современных хроматографических системах для анализа малых концентраций веществ.
3. Было показано, что уровень мощности ПАВ, возбуждаемой на поверхности резонатора, влияет на чувствительность детектора. С учетом этого необходимо проводить «оптимизацию» мощности ПАВ. Для разработанной конструкции детектора величина мощности волны, при которой чувствительность детектора максимальна, составила -5 дБм.
4. Разработан программно-аппаратный комплекс, защищенный авторским свидетельством, для использования предложенного детектора на ПАВ в составе хроматографических систем.
5. Разработанный детектор удовлетворяет требованиям ГОСТ 11.002-73 для систем хроматографии и в настоящее время проходит этап внедрения в производство в составе нового газоанализатора на заводе «Хроматогаф».

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В настоящее время бурное развитие получили отрасли науки и техники связанные с разработкой и производством различных датчиков. Особую важность в современном мире приобретают газовые датчики и устройства, способные в реальном масштабе времени анализировать различные газообразные вещества и обнаруживать присутствие в окружающей среде вредные для человека вещества даже в чрезвычайно малых, так называемых следовых концентрациях. В настоящее время развитие таких устройств идет по нескольким направлениям, одним из которых является создание хроматографических систем с использованием хроматографических разделительных колонок и компьютерных методов обработки результатов. Анализ используемых современных типов хроматографических газовых детекторов показал, что основным недостатком современных хроматографических систем остаётся отсутствие универсального высокочувствительного детектора для широкого класса веществ. Это приводит к необходимости использования в составе одного хроматографа двух или трёх детекторов различной селективности, что существенно усложняет процедуру измерения, достоверность результатов измерения, а также увеличивает стоимость системы в целом. В настоящее время ведутся активные исследования, направленные на создание новых типов детекторов, основанных на использовании поверхностных акустических волн (ПАВ), распространяющихся в тонком поверхностном слое твёрдых веществ. Как следует из названия самой волны, ее параметры сильно зависят от состояния поверхности, по которой она распространяется. Это обстоятельство лежит в основе принципа действия детекторов на ПАВ. ПАВ-датчики без селективных пленок на звукопроводе способны детектировать газообразные вещества, эффективно адсорбирующиеся на поверхности звукопровода при заданной температуре (пары летучих органических веществ). Такие датчики (без покрытий) обладают лучшей долговременной стабильностью и меньшей стоимостью при производстве [1]. В настоящее время они применяются в качестве детектора летучих органических веществ в портативных высокоскоростных газоанализирующих устройствах с хроматографической колонкой. К недостаткам, присущим таким датчикам, можно отнести их неспособность детектировать горючие и постоянные газы (вследствие

невозможности их адсорбции на рабочей поверхности устройства на ПАВ), что ограничивает их применение в хроматографии. Такое положение существовало к моменту начала работы над диссертацией. Кроме того, известно, что в газовых ПАВ-датчиках, построенных на базе автогенераторов с ПАВ-резонатором, используется выходной сигнал (отклик) лишь в виде изменения частоты генератора, другие форматы сигнала, снимаемого с резонатора в качестве отклика датчика не были исследованы. Таким образом, основная задача, которую предстояло решить в ходе диссертационной работы, заключалась в разработке принципиально нового типа ПАВ-датчика, способного детектировать не только пары летучих органических веществ, но и горючие и постоянные газы, а также проведение исследований, направленных на выяснение возможности использования такого датчика в качестве детектора в современном хроматографе.

Научная новизна

1. Предложена схема универсального газового датчика на основе ПАВ-резонатора, способного детектировать пары летучих органических веществ и газы по их тепловым свойствам.
2. Получено аналитическое выражение, связывающее отклик сигнала детектора с центральной частотой резонатора, теплофизическими величинами анализируемых веществ и конструктивных элементов ПАВ-детектора.
3. Использование фазовых характеристик для получения отклика детектора на основе ПАВ-резонатора позволило значительно увеличить чувствительность детектора.
4. Показано, что для получения максимальной чувствительности детектора необходимо также «оптимизировать» уровень мощности ПАВ.
5. Разработанный программно-аппаратный комплекс позволил включить универсальный детектор на базе ПАВ-резонатора в состав стандартного хроматографа (ЛХМ-2000).

Практическая значимость

1. Созданный новый тип хроматографического детектора основанный на ПАВ-резонаторе существенно расширил диапазон детектируемых веществ по сравнению с известными аналогами.
2. Использование газового детектора на ПАВ в «фазовом» режиме позволило на порядок увеличить чувствительность детектора и дало возможность применять такой датчик для анализа очень малых концентраций веществ.

В четвертой главе проведен сравнительный анализ чувствительности разработанного детектора на ПАВ в составе хроматографа с существующими промышленными хроматографическими детекторами, для чего была разработана экспериментальная установка, электронный блок согласования и программное обеспечение «Zlab», на которое получен авторское свидетельство.

Результаты экспериментов по детектированию пропана в азоте и смеси спиртов приведены на рисунках 6 и 7.

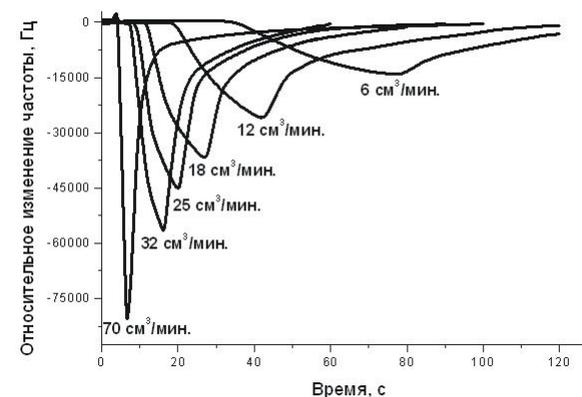


Рис. 6. Результаты эксперимента по анализу пропана. Цифры у кривых значения скорости потока газа в см³/мин

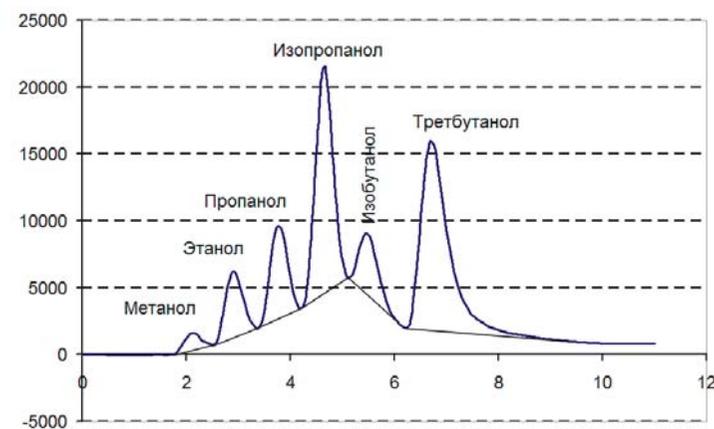


Рисунок 7. Результаты эксперимента по анализу спиртов

Демонстрируются измеренные отклики детектора на протекающий в магистрали азот с различным содержанием паров воды (рис. 5).

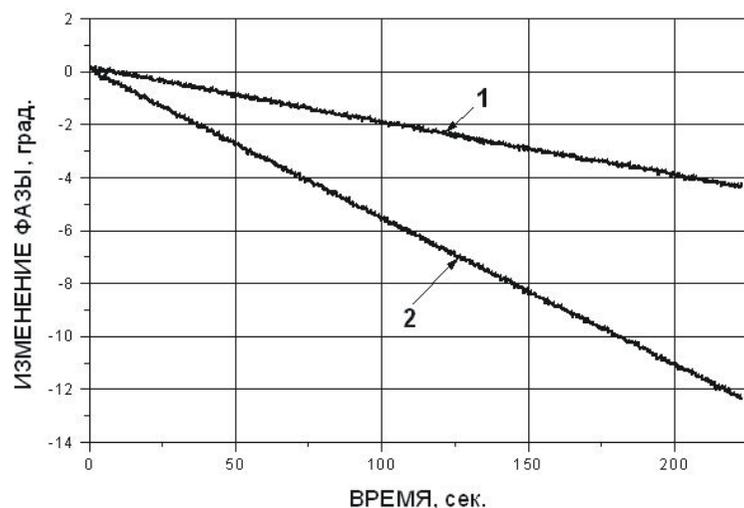


Рис 5. Временная зависимость относительного изменения фазы электромагнитного сигнала, прошедшего через ПАВ-резонатор, при протекании газообразного азота с различным содержанием паров воды (кривая 1 - 59 мг/м³, кривая 2 - 148 мг/м³)

Была проведена оценка минимальной концентрации влаги, которую можно детектировать методом «фазового режима», которая составила 10^{-7} %об, что на порядок лучше предела детектирования современных газовых хроматографов по влаге.

В процессе разработки универсального детектора на ПАВ было исследовано влияние величины мощности поверхностной волны, возбуждаемой на поверхности резонатора, на чувствительность детектора. Было определено, что чувствительность детектора зависит от мощности ПАВ, что приводит к необходимости ее «оптимизации» для каждой конкретной конструкции детектора. Величина мощности электрического сигнала, подводимого к резонатору, при которой величина отклика была максимальной, составила -5 дБ.

3. Разработанный детектор удовлетворяет требованиям ГОСТ 8.485-83, ГОСТ Р 50205-92 и МИ 2402-97, необходимым для использования его в современных газовых хроматографах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Предложенный новый принцип построения универсального газового детектора на ПАВ основан на введении теплоизолирующей прокладки между термоэлектрическим элементов и резонатором на ПАВ.
2. Исследования работы детектора в «фазовом» режиме для анализа веществ с малыми концентрациями показали, что чувствительность детектора может быть повышена на порядок по сравнению с существующими аналогами.
3. Экспериментально обнаружена зависимость чувствительности детектора на ПАВ от уровня мощности поверхностной волны. Варьирование уровня мощности поверхностной волны позволяет добиться максимальной чувствительности детектора на ПАВ.
4. Для включения универсального газового детектора на ПАВ в состав современного хроматографа были разработаны электронный блок согласования и программное обеспечение «Z-lab».

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в работах [1-7], список которых приведен в конце автореферата.

Апробация работы

Результаты работы приводились в следующих докладах:

- Международная научно-техническая конференция «Сенсорная электроника и микропроцессорная технология (СЕМСТ-1)», 2004г. Доклад «Газовый датчик на основе ПАВ-резонатора с «фазовым форматом» выходного сигнала». Доклад занял 3 место в конкурсе молодых специалистов.
- Международная научно-техническая конференция «Сенсорная электроника и микропроцессорная технология (СЕМСТ-1)», 2004г. Стендовый доклад «Универсальный газовый датчик на основе ПАВ-резонатора для систем хроматографии».

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, приложений и библиографии; содержит 247 страниц, включая 74 рисунка и библиографию из 56 наименований.

Содержание работы

Во введении рассматривается актуальность и формулируется тема диссертационной работы, описывается ряд задач, которые были решены в ходе выполнения работы над диссертацией и ставится основная цель работы. Здесь же дается краткое описание всех глав диссертации, и приводятся положения выносимые на защиту.

В первой главе диссертации дается обзор основных тенденций в исследованиях и разработке газовых детекторов. Описывается принцип работы наиболее широко применяемых газовых детекторов, их основные достоинства и недостатки. Особое внимание уделяется газовым ПАВ-детекторам. В связи с этим дается определение поверхностной акустической волны, описываются физические процессы, происходящие в тонком приповерхностном слое пьезоэлектрической подложки при распространении ПАВ. Описывается влияние внешней среды и температуры на основные параметры распространения ПАВ, такие как амплитуда и скорость. Вводятся основные понятия хроматографического анализа, такие как структурная схема хроматографа, основные типы детекторов, использующихся в современной хроматографии.

Вторая глава диссертации посвящена описанию нового принципа построения газового датчика на ПАВ для систем газовой хроматографии. По существу, являясь датчиком сорбционного типа, он обладает еще и некоторыми свойствами датчиков на ПАВ теплотрического типа. Этот принцип заключается в создании некоторой задержки потоков тепла между подложкой ПАВ датчика (резонатора) и рабочей поверхностью термостабилизирующей системы.

$T_{кон} [с]$ - время, за которое анализируемое вещество проходит через детектор.

Полученное выражение хорошо согласуется с результатами, полученными в ходе экспериментов.

В третьей главе исследуется работа газового детектора на основе ПАВ-резонатора, работающего в так называемый «фазовый формат» выходного сигнала, который может быть использован для анализа следовых концентраций веществ. Откликом детектора в этом случае служит изменение фазы ($\Delta\varphi$) электрического сигнала фиксированной частоты, прошедшего через резонатор при введении газовой пробы в измерительную камеру (рис. 4). Вследствие высокой крутизны фазовой характеристики в районе резонанса величина отклика детектора многократно возрастает и становится пропорциональной нагруженной добротности:

$$\Delta\varphi = \frac{360 \cdot Q_{lod}}{\pi} \cdot \frac{\Delta f}{f_0}$$

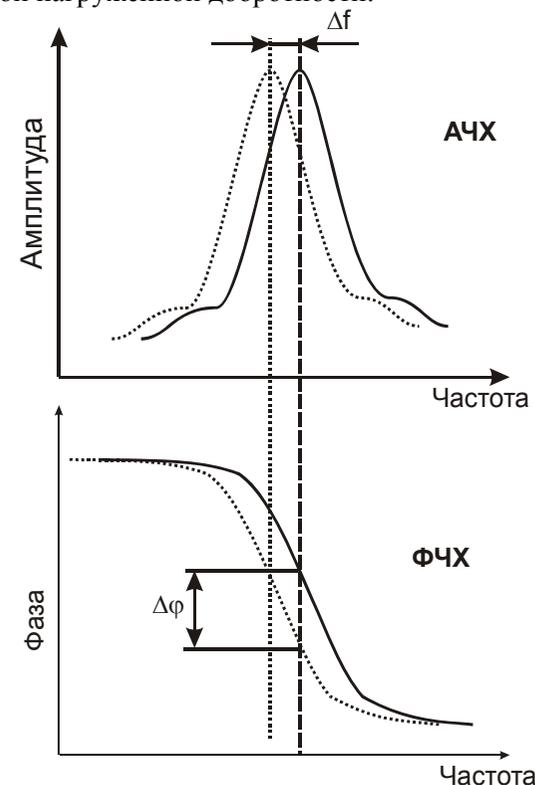


Рис. 4. Принцип работы детектора с «фазовым форматом» выходного сигнала

$$S_{\text{нол}} = \int_0^{T_{\text{кон}}} f\alpha_T \left(t_{\text{ПАВ}} - \frac{\lambda_{\text{СМ}} h t_{\text{СТ}} + \lambda_{\text{ПР}} H t_{\text{ТЭЭ}}}{\lambda_{\text{ПР}} H + \lambda_{\text{СМ}} h} \right) dT = f\alpha_T \left(t_{\text{ПАВ}} - \int_0^{T_{\text{кон}}} \frac{\lambda_{\text{СМ}} h t_{\text{СТ}} + \lambda_{\text{ПР}} H t_{\text{ТЭЭ}}}{\lambda_{\text{ПР}} H + \lambda_{\text{СМ}} h} dT \right)$$

$$t_{\text{ПАВ}} = \frac{\lambda_{\text{ГАЗ}} h t_{\text{СТ}} + \lambda_{\text{ПР}} H t_{\text{ТЭЭ}}}{\lambda_{\text{ПР}} H + \lambda_{\text{ГАЗ}} h}$$

$$\lambda_{\text{СМ}} = \lambda_{\text{АН}} \frac{V_{\text{ГАЗ}}}{V_{\text{ПРОБЫ}} C K} + \lambda_{\text{ГАЗ}} \left(1 - \frac{V_{\text{ГАЗ}}}{V_{\text{АН}} C K} \right)$$

$$C = \frac{3\sqrt{2}}{T_{\text{КОН}} \sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{-18 \left(T - \frac{T_{\text{КОН}}}{2} \right)^2}{T_{\text{КОН}}^2} \right)$$

где $f[\Gamma\text{ц}]$ - центральная частота резонатора на ПАВ,

$\alpha_T \left[\frac{\Gamma\text{ц}}{\text{°C}} \right]$ - температурный коэффициент частоты

$V_{\text{ГАЗ}} [\text{м}^3]$ - объем газа в рабочей камере над поверхностью резонатора,

$V_{\text{ПРОБЫ}} [\text{м}^3]$ - объем вводимой пробы,

K - коэффициент размывания пробы,

$\lambda_{\text{АН}} \left[\frac{\text{Вт}\cdot\text{м}}{\text{м}\cdot\text{К}} \right]$ - теплопроводность анализируемого вещества.

$h [\text{м}]$ - толщина теплоизолирующей прокладки,

$H [\text{м}]$ - расстояние от резонатора на ПАВ до стенок детектора,

$t_{\text{ПАВ}} [\text{К}]$ - температура резонатора на ПАВ,

$t_{\text{ТЭЭ}} [\text{К}]$ - температура рабочей поверхности ТЭЭ,

$t_{\text{СТ}} [\text{К}]$ - температура стенок рабочей камеры детектора.

$\lambda_{\text{ПР}} \left[\frac{\text{Вт}\cdot\text{м}}{\text{м}\cdot\text{К}} \right]$ - теплопроводность теплоизолирующей прокладки,

$\lambda_{\text{ГАЗ}} \left[\frac{\text{Вт}\cdot\text{м}}{\text{м}\cdot\text{К}} \right]$ - теплопроводность газа-носителя,

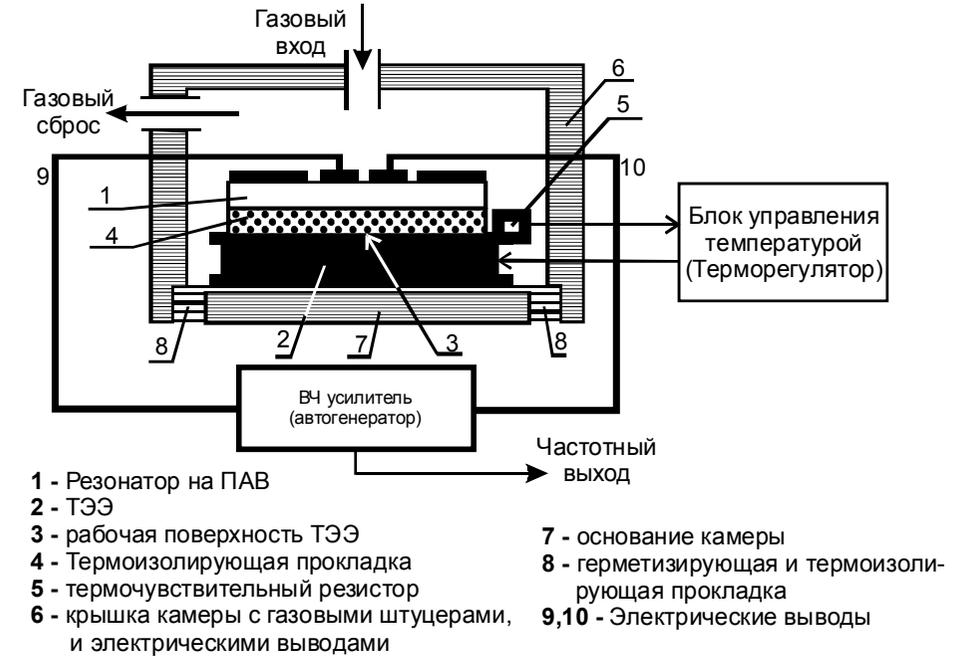


Рис. 1. Структура универсального детектора на ПАВ

Датчик, построенный с использованием этого принципа, способен детектировать не только пары летучих веществ, но и газы по их тепловым свойствам, при этом сохраняется высокая термостабильность и быстродействие, в отличие от известных ПАВ датчиков теплотрического типа.

Была разработана конструкция такого детектора (рис. 1), на которую получен патент на изобретение. В рабочей камере, стенки которой нагреты до 60 градусов, помещается термоэлектрический элемент (ТЭЭ), задача которого заключается в поддержании постоянной температуры своей рабочей поверхности, не выше определенного значения, при котором может происходить конденсация паров исследуемых веществ (в наших экспериментах температура ТЭЭ равнялась 4 °С). На рабочую поверхность ТЭЭ через прокладку устанавливается резонатор на ПАВ, изготовленный из ниобата лития. До начала анализа в рабочую камеру вводится чистый газ-носитель, при этом в рабочей камере устанавливается тепловой баланс. Температура резонатора при этом устанавливается в промежутке от 4.60 градусов. Вначале анализа в рабочую камеру вводится анализируемая смесь.

Поскольку теплопроводность анализируемой смеси отличается от теплопроводности чистого газа-носителя, то тепловой баланс в рабочей камере нарушается и температура резонатора изменяется, что приводит к сдвигу частотных характеристик, а это, в свою очередь, регистрируется электронным блоком. Введение теплоизолирующих прокладок является предметом изобретения. В данном случае в качестве теплоизолирующих прокладок использовались тонкие стекла толщиной порядка 250 мкм. При отсутствии данных прокладок температура резонатора на ПАВ, в силу высокого быстродействия ТЭЭ, была бы постоянна и равнялась температуре рабочей поверхности ТЭЭ.

Приводятся результаты экспериментов по детектированию пропана для различной толщины теплоизолирующей прокладки (рис. 2).

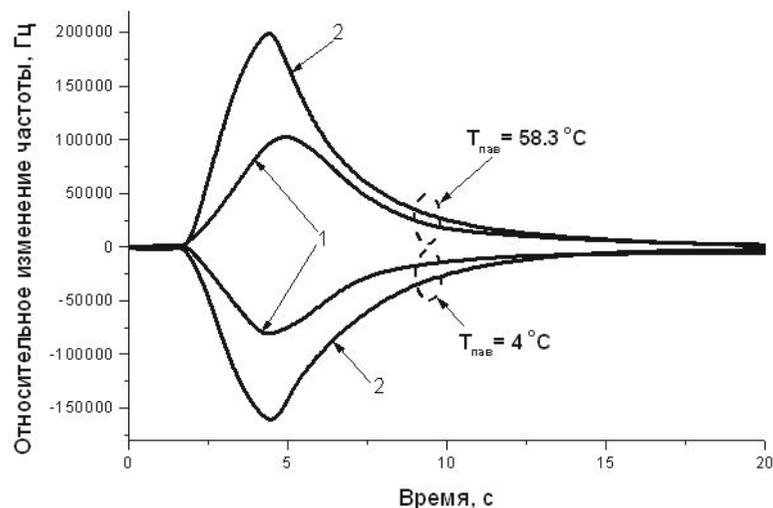
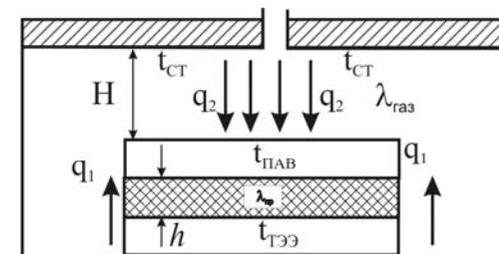


Рис. 2. Результаты эксперимента по детектированию пропана. На основе анализа конструкции детектора была разработана следующая тепловая модель универсального детектора



- $t_{ст}$ - температура стенок рабочей камеры
- $t_{тээ}$ - температура на рабочей поверхности ТЭЭ
- $t_{пав}$ - температура кристалла резонатора на ПАВ
- q_1 - тепловой поток от ТЭЭ к резонатору на ПАВ
- q_2 - тепловой поток от стенок камеры к резонатору на ПАВ
- $\lambda_{газ}$ - теплопроводность газа-носителя
- $l_{пр}$ - теплопроводность теплоизолирующей прокладки
- H - величина зазора между резонатором и стенками рабочей камеры
- h - толщина теплоизолирующей прокладки

Рис. 3. Тепловая модель детектора

В тепловой модели используются следующие допущения

- Температурное поле, возникающее внутри рабочей камеры считается стационарным и одномерным вдоль всей площади рабочей поверхности резонатора.
- При расчетах пренебрегается изменением температуры резонатора за счет принудительного конвективного обмена, вызванного движением газ-носителя.
- Распределение пробы вещества в объеме рабочей камеры считается равномерным.

На основе разработанной тепловой модели, с использованными допущениями, закона Фурье теории теплопроводности и хроматографической теории о разделении пиков было получено теоретическое выражение, связывающее отклик детектора с температурным коэффициентом частоты, центральной частотой резонатора, теплопроводностью анализируемого газа и других параметров, которые определяются конструкцией детектора: