Henryk URZĘDNICZOK
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, INSTYTUT METROLOGII, ELEKTRONIKI I AUTOMATYKI
ul. Akademicka 10, 44-100 Gliwice

Uproszczona metoda kalibracji przetworników do pomiaru stężenia gazów z czujnikami półprzewodnikowymi rezystancyjnymi

Dr inż. Henryk URZĘDNICZOK

Ukończył studia na wydziale elektrycznym Politechniki Śląskiej, specjalność automatyka i metrologia elektryczna. Aktualnie jest zatrudniony na stanowisku adiunkta w Instytucie Metrologii, Elektroniki i Automatyki Politechniki Śląskiej. Jego zainteresowania naukowe dotyczą czujników, układów kondycjonowania i przetworników pomiarowych wielkości nieelektrycznych, a w szczególności obejmują zagadnienia kalibracji i korekcji statycznej czujników nieselektywnych oraz korekcji dynamicznej.

e-mail: henryk.urzedniczok@polsl.pl

Streszczenie

W artykule opisano wyniki badań zmian czasowych typowego półprzewodnikowego rezystancyjnego czujnika gazów przeprowadzone w odstępie dwóch lat. Ze względu na znaczne zmiany charakterystyk, konieczna jest częsta kalibracja przetworników z takimi czujnikami. Opisano skrótowo metodę wyznaczania współczynników modelu odwrotnego uwzględniającego podstawowe wielkości wpływające. Wykazano, że pomimo znacznych zmian charakterystyk czujnika z upływem czasu, nie jest konieczna pełna ponowna kalibracja. Możliwa jest kalibracja uproszczona, zmierzająca do wyznaczenia mniejszej liczby współczynników niż liczba współczynników modelu pierwotnego. Pozwala to znacznie ograniczyć czasochłonność i pracochłonność kalibracji, co ma istotne znaczenie w przypadku przetworników do pomiaru stężenia gazów będących w ciągłej eksploatacji.

Słowa kluczowe: czujniki gazów, zmiany czasowe, kalibracja przetwornika.

A simplified calibrating method for gas concentration measuring transducers with solid- state resistive sensors

Abstract

A very important feature of the resistive semiconductor gas sensors is ageing effect, sometimes very considerable. From a practical point of view, this results in the need for frequent calibration of gas concentration (C) measuring transducers equipped with such sensors. Calibration is typically laborious and time-consuming, due to the long response times of sensors [2], and to the impact of influence quantities (mainly temperature T and humidity H [3, 4]). The results of studies of temporal changes of a typical SnO_2 based gas sensor carried out at an interval of two years are described in this paper. They indicate the possibility of a simplified calibration when the previously calibrated transducer is recalibrated after a long period of operation. Determination of all the coefficients of the complete model (formula 1), which allows the calculation of the measurement result, requires at least nine points of calibration in space (C, T, H). The simplification consists in the introduction of four additional correction factors determined in each recalibration, which allows scaling the output voltage of the converter according to the formula 4. The nine main coefficients in model (1), which was determined in the first calibration, remain constant. As a result, it is enough to recalibrate four points in space (C, T) instead nine points. The comparison of characteristics of Figure 5 shows that the proposed method is effective.

Keywords: gas sensors, aging effects, transducer calibration.

1. Wprowadzenie

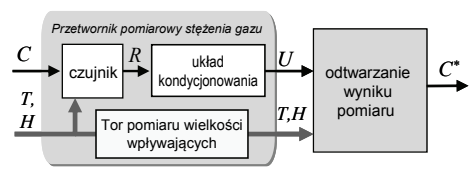
Czujniki rezystancyjne półprzewodnikowe zajmują poczesne miejsce wśród licznych typów czujników przeznaczonych do pomiaru stężenia gazów w mieszaninach gazowych. Znajdują one szerokie zastosowanie w przetwornikach pomiarowych i miernikach stężeń gazów stosowanych w licznych dziedzinach przemysłu, w ochronie środowiska, medycynie, rolnictwie, w zastosowaniach militarnych i innych. Zjawisko zmiany rezystancji monokryształów tlenków wybranych metali, wywołane adsorbcją cząsteczek określonych gazów znajdujących się w otaczającej je atmosferze, znane jest od lat 60 dwudziestego wieku. Ciągle jednak trwają badania zmierzające do wyodrębnienia materiałów o korzystniejszych właściwościach w tym zakresie. Udoskonalono również technologię produkcji takich czujników, tak, że są one obecnie wytwarzane na skalę masową, a przez to względnie tanie.

Bardzo istotną niekorzystną cechą omawianych czujników są zmiany charakterystyk przetwarzania zachodzące z upływem czasu, niekiedy bardzo znaczne. Wśród czynników powodujących zmiany charakterystyk przetwarzania czujników rezystancyjnych wymieniane są: rekrystalizacja ziaren substancji czułej, dyfuzja jonów elektrod, niestabilność rezystancji grzejnika, niestabilność materiału podłoża, a czasowe zmiany konduktancji warstwy czułej sięgają nawet kilkudziesięciu procent [1]. Z punktu widzenia praktycznego niestałość czasowa charakterystyk czujników powoduje konieczność częstej kalibracji przetworników pomiarowych. Kalibracja taka jest zwykle pracochłonna i czasochłonna, co wynika przede wszystkim z długich czasów odpowiedzi czujników [2] oraz z konieczności uwzględnienia nie tylko zmiennego stężenia gazu, ale także zmiennych wartości wielkości wpływających (np. temperatury, wilgotności [3, 4]).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań wskazujące na możliwość stosowania uproszczonej kalibracji przetwornika do pomiaru stężenia gazów w sytuacji, gdy jest to ponowna kalibracja przetwornika uprzednio kalibrowanego, prowadzona po długim okresie eksploatacji. Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu przetwornika opisanego w pracy [5], z typowym półprzewodnikowym czujnikiem, w którym materiałem warstwy czułej jest dwutlenek cyny (SnO_2).

2. Tor pomiarowy przetwornika stężenia gazów i metoda wyznaczania wyniku pomiaru

Typowa struktura toru pomiarowego przetwornika stężeń gazów z czujnikiem nieselektywnym, uwzględniająca możliwość korekcji wielkości dodatkowych oraz korekcji nieliniowości charakterystyki przetwarzania, pokazana jest na rysunku 1.



Rys. 1. Tor pomiarowy przetwornika stężenia gazów z korekcją wielkości wpływających
Fig. 1. Measuring chain of the gas concentration transducer with correction of influencing quantities

Czujnik pomiarowy, wraz z odpowiednim elektronicznym układem kondycjonowania (pozwalającym na wstępną linearyzację charakterystyki czujnika i dopasowanie poziomu sygnałów), realizuje przetwarzanie mierzonego stężenia gazu (C) na wielkość wyjściową (napięcie U). Jednocześnie, ze względu na silną wrażliwość czujnika na wpływ temperatury T i wilgotności H, wielkości te mierzone są za pomocą dodatkowych kalibrowanych czujników. Wynik pomiaru stężenia gazu (ozn. C^*) uzyskuje się na podstawie wartości napięcia U i wartości wielkości wpływających, poprzez zastosowanie numerycznej procedury odtwarzania. W literaturze opisywane są różne metody odtwarzania wyniku pomiaru, które można podzielić na następujące grupy: metody analityczne, oparte na odpowiednio dobranym modelu odwrotnym, algorytmiczne [7] oraz metody z wykorzystaniem sztucznej inteligencji (sieci neuronowych [8] i logiki rozmytej). Metoda

analityczna opisana szczegółowo w [6] pozwala na korekcję nieliniowości czujnika i jednocześnie na korekcję wpływu wymienionych wielkości dodatkowych w oparciu o równanie odtwarzania będące wielomianem trzech zmiennych U, T, i H. W niniejszym opracowaniu zastosowano uproszczoną wersję tej metody, pozwalającą na korekcję nieliniowości charakterystyki czujnika oraz uwzględnienie jedynie dominującej wielkości wpływającej – temperatury. Takie ograniczenie nie zmienia ogólności rozważań i ma uzasadnienie w wynikach badań (rys. 2) oraz w ograniczonej dokładności systemu stosowanego podczas kalibracji. Model odwrotny opisany jest w tym przypadku równaniem:

$$C^*(U,T) = \sum_{i,j=0}^{2} a_{ij} U^i T^j = b_8 U^2 T^2 + b_7 U^2 T + b_6 U^2 + b_5 U T^2 + b_4 U T + b_3 U + b_2 T^2 + b_1 T + b_0 = \mathrm{YB}^{\mathsf{T}}, \quad (1)$$

gdzie a_{ij} oraz b_k są współczynnikami modelu, a T oznacza temperaturę. Współczynniki b_k tworzą wektor B=[b_8 b_7 b_6 b_5 b_4 b_3 b_2 b_1 b_0], natomiast wektor Y=[U^2T^2 U^2T U^2 UT^2 UT U T^2 T 1] jest utworzony na podstawie wartości napięcia U odpowiadającego wartościom mierzonego stężenia w aktualnej temperaturze T. Poszczególne elementy wektora Y są nieliniowo zależne od U i T, jednakże w odniesieniu do zapisu wektorowego jest to model liniowy. Współczynniki b_k modelu (1) wyznaczane są na podstawie danych z kalibracji prowadzonej dla szeregu wzorcowych wartości stężeń gazu i różnych wartości wielkości dodatkowych (w tym przypadku jedynie temperatury). Do obliczenia wartości tych współczynników najczęściej stosowana jest metoda najmniejszych kwadratów [9], prowadząca do zależności:

$$\mathrm{B} = (\mathbf{Y}_\mathrm{w}^{\mathsf{T}} \mathbf{Y}_\mathrm{w})^{-1} \mathbf{Y}_\mathrm{w}^{\mathsf{T}} \mathrm{C}_\mathrm{w}, \quad (2)$$

gdzie $\mathrm{C_w}$=[C_N … C_1]$^{\mathsf{T}}$ jest wektorem kolumnowym N zadawanych stężeń wzorcowych, a $\mathbf{Y}_\mathrm{w}$ jest macierzą, której N wierszy tworzonych jest z odpowiadających tym stężeniom wektorów Y o współczynnikach obliczanych według zależności podanej w opisie wzoru (1), przez wstawienie uzyskanych napięć wyjściowych U_w i znanych temperatur T_w. Istotą metody regresji jest aproksymacja charakterystyk przetwarzania na podstawie danych kalibracyjnych obarczonych niepewnościami, a zatem wskazana jest pewna nadmiarowość tych danych w stosunku do liczby współczynników modelu. Model (1) zawiera 9 współczynników, a do ich wyznaczenia w trakcie badań wykorzystano 27 punktów - 3 wartości stężeń wzorcowych, zadawanych przy 3 różnych wartościach temperatury oraz przy 3 różnych wilgotnościach (nieujętych w modelu, ale w niewielkim stopniu wpływających na wynik przetwarzania). Tak znaczna ilość punktów wzorcowania sprawia, że procedura jest czasochłonna i pracochłonna.

3. Wyniki badań zmian starzeniowych

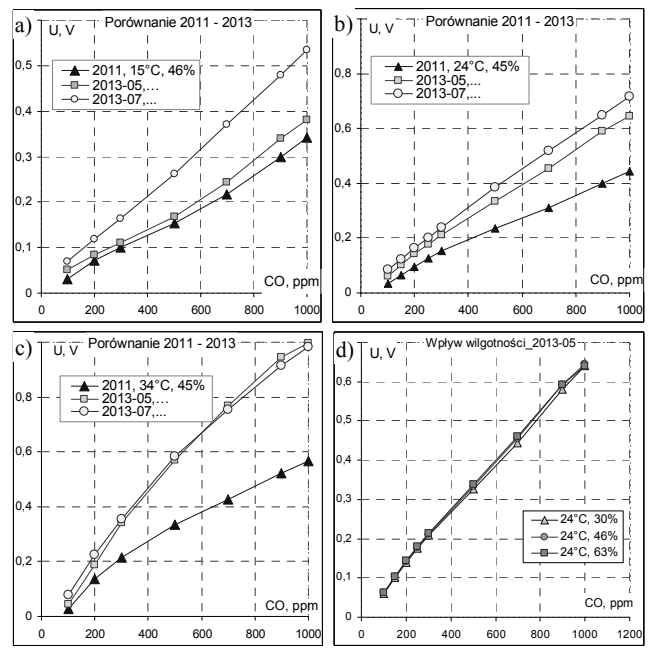
Wzorcowanie badanego przetwornika stężenia tlenku węgla przeprowadzono trzykrotnie w odstępie ponad dwóch lat. Każdorazowo przeprowadzono pełną kalibrację, tj. z uwzględnieniem wszystkich istotnych czynników, w takich samych warunkach (wg tego samego planu badań). Uzyskane charakterystyki przetwarzania pokazano na rysunku 2. Z upływem czasu nastąpiła zmiana charakterystyk czujnika - widoczne są istotne zmiany nachylenia charakterystyk przy niewielkich zmianach ich kształtu. Nasuwa to wniosek, że ponowna kalibracja nie wymaga wyznaczenia wszystkich współczynników modelu (1). Postawiono tezę, że wystarczy odpowiednie skorygowanie napięć wyjściowych według zależności liniowych i wykorzystanie wartości współczynników modelu wyznaczonych na podstawie pierwotnej kalibracji. Ponowna kalibracja powinna dostarczyć jedynie wartości współczynników do skorygowania napięć.

Analiza wykresów na rysunku 2 wskazuje, że korekcja taka powinna jednak uwzględniać wpływ temperatury, czyli że współczynniki korekcyjne są funkcjami temperatury. Wyrażono to zależnością

$$U^* = c_1(T)U + c_0(T) \quad (3)$$

Szczegółowa analiza wyników badań pozwala przyjąć jako wystarczająco precyzyjne liniowe zależności współczynników korekcyjnych od temperatury, tj. $c_i(T)=d_{1i}T+d_{0i}$ ($i = 0, 1$). W konsekwencji, po wykonaniu mnożeń, zależność (3) można sprowadzić do postaci

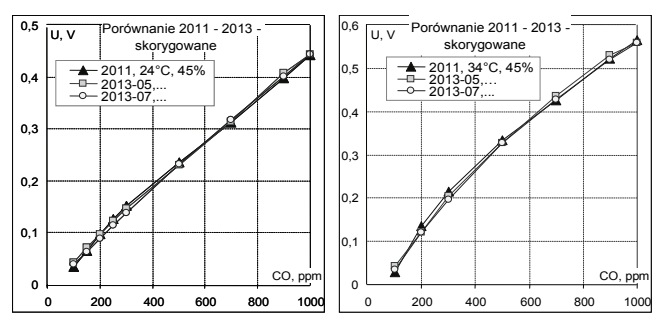
$$U^* = q_3 TU + q_2 T + q_1 U + q_0 . \quad (4)$$



Rys. 2. Pierwotne charakterystyki badanego przetwornika (a, b i c - przy różnych temperaturach oraz d - dla różnych wilgotności); wyniki pomiarów w roku 2011 i 2013

Fig. 2. Original transfer curves of the tested transducer at different temperatures (a, b, c) and for different humidity (d) – results of measurement in 2011 and 2013

Współczynniki q_j umożliwiają przeliczenie napięć wyjściowych z wartości uzyskanych na wyjściu przetwornika (ozn. U), na wartości skorygowne (ozn. U^*). Pierwotne charakterystyki przetwarzania (rys. 2) po korekcji przyjmują postać pokazaną na rysunku 3. Widoczne rozrzuty wynikają z nieuwzględnionego wpływu wilgotności, niepewności odtwarzania stężeń wzorcowych (oszacowanej na ok. 2 % zakresu) oraz niepewności pomiaru temperatury (ok. 0,5 °C).



Rys. 3. Charakterystyki badanego przetwornika przy różnych temperaturach po przeskalowaniu napięcia wyjściowego

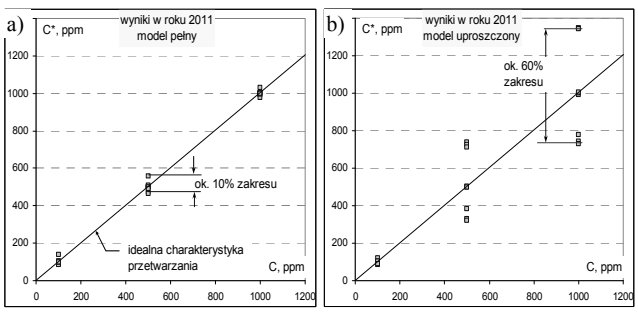
Fig. 3. Characteristics of the tested transducer at different temperatures after rescaling the output voltage

Obliczanie wartości mierzonego stężenia gazu C^* następuje na podstawie napięć skorygowanych przez wykorzystanie zestawu współczynników B modelu (1) uzyskanego w czasie pierwszej kalibracji przetwornika. Uproszczenie kalibracji polega na tym, że dla wyznaczenia współczynników korekcyjnych wystarczy wykonać ponowną kalibrację w co najmniej czterech punktach

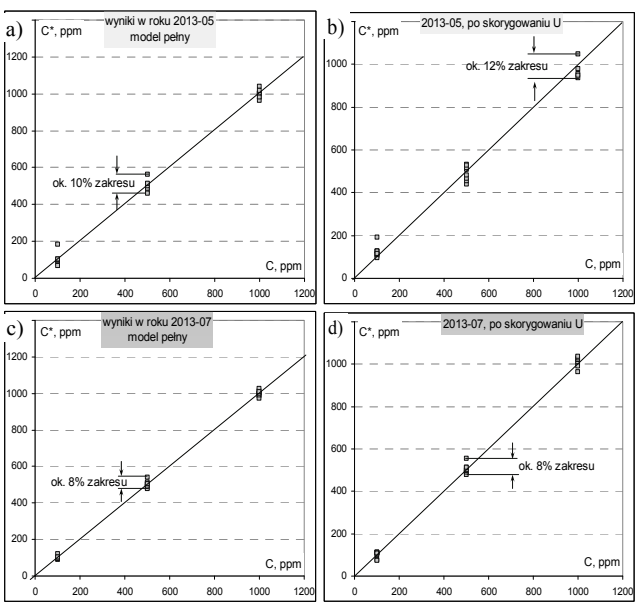
przestrzeni (C, T), natomiast do wyznaczenia nowych współczynników modelu (1) konieczna byłaby kalibracja w co najmniej dziewięciu punktach przestrzeni (C, T, H). Przy pierwszej kalibracji przyjmuje się, że współczynniki korekcyjne q_3, q_2 i q_0, są równe zeru, a q_1=1.

4. Ocena skuteczności proponowanej metody

Wyniki ilustrujące skuteczność opisanej metody pokazane są na rysunku 4. Badano przetwornik o zakresie pomiarowym (100-1000) ppm. Kalibracje przeprowadzano każdorazowo dla trzech stężeń wzorcowych (100 ppm, 500 ppm i 1000 ppm) przy różnych wartościach temepratury i wilgotności.



Rys. 4. Charakterystyka toru pomiarowego w 2011 r.: a) odtwarzanie według pełnego modelu (1), b) odtwarzanie według modelu bez korekcji wpływu temperatury
Fig. 4. Characteristics of the measurement chain in 2011: a) according to the complete model (1), b) according to the model without the temperature correction



Rys. 5. Porównanie charakterystyk toru pomiarowego w roku 2013: a) i c) przy wykorzystaniu współczynników pełnego modelu ponownie wyznaczonych w roku 2013 r. b) i d) przy wykorzystaniu współczynników modelu wyznaczonych w roku 2011 r. i dodatkowym przy skorygowaniu napięć wg zależności (4)
Fig. 5. Comparison of the characteristics of the measurement chain in 2013: a) and c) using the newly calculated coefficients of the complete model, b) and d) using the model coefficients determined in 2011 and at additional voltage rescaling according to equation (4)

Na podstawie wyników uzyskanych w 2011 r. według zależności (2) obliczono pierwotne współczynniki b_k modelu odwrotnego (1). Następnie w oparciu o ten model wyznaczono wyniki pomiaru stężeń C^* dla napięć wyjściowych U uzyskanych w roku 2011 (rys 4a). Rozrzut wyników nie przekracza 10 % zakresu pomiarowego i wynika z nieuwzględnienia wpływu wilgotności, niedokładności przyjętego modelu i niepewności danych kalibracyjnych. Na rysunku 4b dla porównania pokazano dodatkowo wartości stężeń C^* obliczone przy wykorzystaniu modelu skrajnie uproszczonego, nie uwzględniającego korekcji wpływu temperatury. Rozrzut wyników jest wówczas bardzo znaczny, osiąga kilkadziesiąt procent zakresu. Przykład ten ilustruje konieczność wprowadzenia korekcji dla wielkości wpływających.

Na rysunku 5 pokazano wyniki odtwarzania uzyskane dla danych z roku 2013. Wykresy 5a i 5c uzyskano przy wykorzystaniu ponownie wyznaczonych współczynników b_k modelu pełnego (1), natomiast wykresy 5b i 5d uzyskano przy wykorzystaniu pierwotnych wartości tych współczynników oraz napięć wyjściowych przetwornika U^* skorygowanych wg zależności 3. Współczynniki korekcyjne q_j obliczono dla każdego przypadku na podstawie czterech punktów kalibracji – skrajne wartości temperatur (15 °C i 45 °C) i stężeń (100 ppm i 1000 ppm).

Jak wynika z przedstawionych wykresów rozrzut wyników wokół charakterystyk idealnych przy wykorzystaniu opisywanej metody opartej na uproszczonej kalibracji przetwornika jest praktycznie taki sam jak przy kalibracji pełnej.

5. Podsumowanie

Opisane wyżej wyniki badań przetwornika do pomiaru stężenia gazu z typowym czujnikiem półprzewodnikowym rezystancyjnym (SnO_2) pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Badany czujnik wykazuje znaczną wrażliwość na wpływ temperatury a niewielką na wpływ wilgotności. Wrażliwość ta powoduje konieczność opracowania złożonego modelu odwrotnego uwzględniającego te wielkości i tym samym uwzględnienia ich w procesie kalibracji. Kalibracja jest zatem pracochłonna.
2. Badany czujnik wykazuje bardzo duże zmiany charakterystyk przetwarzania z upływem czasu, co powoduje konieczność dość częstej kalibracji. Zmianie ulega przede wszystkim nachylenie charakterystyki, natomiast jej kształt zostaje zachowany. Nie jest konieczne ponowne wyznaczanie współczynników pełnego modelu odwrotnego; możliwe jest wykorzystanie współczynników modelu wyznaczonych przy pierwszej kalibracji i skorygowanie napięć wyjściowych zgodnie zaproponowaną zależnością (4). Właściwe w tym przypadku współczynniki muszą zostać wyznaczone, jednakże ich liczba jest mniejsza, co sprawia, że procedura kalibracji jest uproszczona i mniej pracochłonna.
3. Zaobserwowany rozrzut wyników przy tych samych nominalnych wartościach stężeń wynika z kilku czynników: nieidealności przyjętego modelu odwrotnego, nieuwzględnieniu korekcji wpływu wilgotności oraz niepewności stężeń wzorcowych.

6. Literatura

[1] Teterycz H.: Grubowarstwowe chemiczne czujniki gazów na bazie dwutlenku cyny. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
[2] Urzędniczok H.: Numeryczna korekcja dynamiki półprzewodnikowych czujników gazów. PAK, vol. 60, nr 2 (2014), str. 80-82.
[3] Bârsan N., Tomescu A.: The temperature dependence of the response of SnO2 based gas sensing layers to O2 , CH4 and CO. Sensors and Actuators B, 26–27, 1995, s. 45–48.
[4] Bârsan N., Weimar U.: Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with sensors in the presence of humidity. J. Phys.: Condens. Matter, 15, 2003, s. R813–R839.
[5] Urzędniczok H.: Przetwornik do pomiaru stężeń gazów w mieszaninie gazowej. Przegląd Elektrotechniczny, 2010 R. 86 nr 10, s. 114-117.
[6] Urzędniczok H.: A numerical method of correcting the influence of the additional quantities for nonselective sensors. Proceedings of the 19th IMEKO TC-4 Symposium "Measurements of Electrical Quantities", Barcelona, July 18-19, 2013.
[7] Domański W., Zakrzewski J.: A Simple Algorithm for Solving a Two-dimensional Nonlinear Measurement Problem, Proc. of International Measurement Technology Conference, IMTC, Warsaw 2007.
[8] Roj J.: Neural approximation of empirical functions. Acta Phys. Pol. A 2013 vol. 124 no. 3, s. 554-557.
[9] Muciek A.: Wyznaczanie modeli wielomianowych obiektów z danych eksperymentalnych, Pomiary Automatyka Kontrola, vol. 35, nr 9bis (2007), 198-201.

otrzymano / received: 04.01.2014
przyjęto do druku / accepted: 01.04.2014 *artykuł recenzowany / revised paper*