

Principles and Means of Composing Concentration Detection of Mixture Gases with Metal Oxide Gas Sensors*

ZHAGN Zheng-yong^{1,3,4*}, XU Ding-jun^{1,2,3,4}, YU Zhen^{1,2,3,4}

1. Hefei institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences. Hefei 230031, China;
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;
3. The Key Laboratory of Biomimetic Sensing and Advanced Robot Technology, Anhui Province. Hefei 230031, China;
4. The United State Key Lab of Transducer Technology. Hefei 230031, China

Abstract: It's difficult to detect composing concentration of gases mixture with metal oxide gas sensor because of cross responses of various gases. Based on the typical sensitivity characteristic, i. e. sensitivity depend on gas concentration submitting logarithmic linear property, same type of metal oxide gas sensor has different sensitivity characteristic for different gases, and different type of metal oxide gas sensor has different sensitivity characteristic for same gas. The principles and means of linear formula for detection of composing concentration of mixture gases using various metal oxide gas sensors has been presented, and introduced measurement of single gas concentration of unknown mixture gases. Result shows that logarithm of composing concentration of mixture gases is equal multiply $n \times n$ exponent matrix by $n \times 1$ function matrix of output of sensors array and coefficient in the concentration range of sensor effective measurement. Experiment shows the detect error of composing concentration of mixture gases less than 7%.

Key words: mixture gases detection; metal oxide; sensitivity characteristic; multi-sensor array; exponent matrix

EEACC: 7230L

金属氧化物气体传感器检测混合 气体组分浓度的线性方法与原理*

张正勇^{1,3,4*}, 徐定钧^{1,2,3,4}, 于震^{1,2,3,4}

1. 中国科学院合肥智能机械研究所, 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学信息科学技术学院自动化系, 合肥 230027;
3. 安徽省仿生感知与先进机器人技术重点实验室, 合肥 230031;
4. 传感技术联合国家重点实验室, 合肥 230031

摘要: 金属氧化物气体传感器的交叉敏感特性给混合气体各组分浓度的定量检测带来了困难。基于传感器的灵敏度与被测气体浓度呈对数线性关系, 同一传感器对不同被测气体具有不同的灵敏度, 不同传感器对同一气体具有不同的敏感特性, 描述了采用多个传感器检测混合气体各组分浓度的线性原理与方法, 并介绍了识别未知多组分混合气体中某一组分浓度的方法。分析结果表明, 在传感器有效测试浓度范围内, 有 n 种组分的混合气体各组分浓度的对数等于 $n \times n$ 的指数矩阵乘以 $n \times 1$ 的指前系数与传感器的输出的函数的对数矩阵。实验结果显示, 对混合气体各组分浓度检测的相对误差小于 7%。

关键词: 混合气体检测; 金属氧化物; 敏感特性; 多传感器; 指数矩阵

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2009)02-0179-04

基金项目: 国家自然科学基金重点项目“煤矿瓦斯传感技术和预警系统的基础理论及关键技术研究”资助(50534050); 国家863计划课题“矿井瓦斯传感器及监测预警装置的研究”资助(2007AA04Z332)

收稿日期: 2008-06-03 修改日期: 2008-11-27

半导体金属氧化物气体传感器是一类重要的传感器,由于其灵敏度高,检测范围宽,能检测多种气体,应用面广,并且制作工艺简单、使用方便和价格低廉等特点,目前具有广泛的应用市场^[1-3]。但是,与其它种类的气体传感器相比,由于受敏感机理的限制^[4-6],其选择性不高,表现为传感器对多种气体都具有敏感性(如图1所示),在很多应用场合,需要检测的气体往往伴随许多干扰气体同时存在,具有敏感性的干扰气体会对被测气体的检测带来较大的误差。如需要检测汽车尾气中CO的浓度,而尾气中其它干扰气体(未完全燃烧的碳氢化合物等)的浓度远远高于被测气体,使得用单一的半导体氧化物气体传感器无法检测。

针对这一问题,采用多传感器阵列检测特定的混合气体,并根据每个传感器的输出模式以分析混合气体的组分的研究已有不少报导。这种称为电子鼻^[7-8]的系统,一般采用多通道信息采集和各种神经网络算法来处理混合气体组分识别的问题^[9-12],神经网络经过反复训练,即可实现判别混合气体各组分浓度的目的。但是,采用神经网络的方法,其检测精度依赖于训练的程度和训练样本集的选取等。

实际上,金属氧化物气体传感器的灵敏度与被测气体浓度呈对数线性关系^[12];单一传感器在特定工作温度下,对不同被测气体具有不同的灵敏度(定义为传感器在被测气体中的电阻与纯净空气中或某一特定被测气体某浓度下的电阻的比值);不同敏感材料配方的传感器各有其对同一被测气体的敏感特性。以此为基础,则采用多传感器阵列检测混合气体时,每一组分的浓度都可用各敏感单元的输出线性组合表示,关联它们的是一个满秩指数方阵。

1 金属氧化物气体传感器的敏感特性

N型半导体金属氧化物气体传感器的电阻 R_s 与被测气体浓度的关系可用下式表示

$$R_0/R_s = KC^\alpha + 1$$

当 R_0/R_s 较大时,上式可简化为^[12]

$$R_s = R_0AC^{-\alpha} \quad (1)$$

其中 R_0 为传感器在洁净空气中的电阻; A 为常数; C 为被测气体浓度(其范围一般为几 ppm 到几千 ppm,1ppm 等于百万分之一); α 为 R_0/R_s 对数曲线的斜率,对还原性气体, $\alpha > 0$,对氧化性气体, $\alpha < 0$ 。 A 、 α 对于不同的气体,其值不同。

对于单一气体, $R_{S1} = R_0AC_1^{-\alpha}$ 令为被测气体浓度为 C_1 时传感器的电阻, $R_{S2} = R_0AC_2^{-\alpha}$ 为被测气体浓度为 C_2 时传感器的电阻,则由式(1)得

$$\lg(R_{S2}/R_{S1}) = -\alpha \lg(C_2/C_1) \quad (2)$$

图1所示为一个有机溶剂(乙醇、丙酮等)传感器的典型敏感特性曲线,其中 R_{S1} 定义为传感器在 300 ppm(即(2)式中 C_1)乙醇气体中的电阻,可以看出,在一定的被测气体浓度范围内,其灵敏度的对数与被测气体浓度的对数曲线近似为直线。

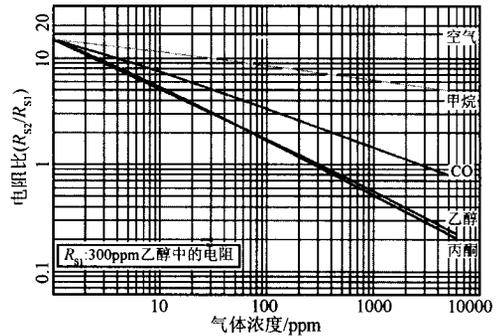


图1 SnO₂ 气体传感器的典型敏感特性

2 检测混合气体组分浓度的原理与方法

2.1 检测混合气体组分浓度的原理

如图2所示,设被测混合气体由可探测的 a、b、c 三种组分组成(各自的敏感特性曲线以虚线示出),其浓度分别为 C_a 、 C_b 和 C_c ,且混合气体总浓度在传感器可测范围内(即气体灵敏度与被测气体浓度呈对数线性的关系成立),则传感器对混合气体各组分响应的最终结果等同于各组分气体逐一加入分别响应的效果(图中实线),而且最终结果与各组分添加的先后顺序无关。

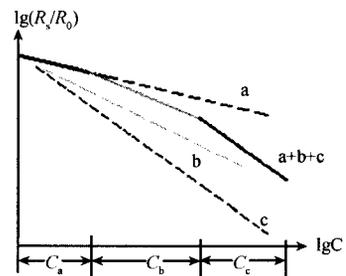


图2 混合气体的敏感模式

设被测混合气体由 n 种组分组成,传感器在混合气体中的电阻为其对 n 种气体组分共同响应的结果。对组分 j ($j = 1, 2, \dots, n$), (1) 式中各量均以下标 j 标识,则第 j ($j = 2, 3, \dots, n$) 组分的 R_{0j} 为前一组分 ($j - 1$) 的 $R_{S(j-1)}$,总响应电阻为 R_{Sn}

$$R_{Sn} = R_0 \prod_{j=1}^n A_j C_j^{-\alpha_j}$$

或

$$\lg(R_{Sn}/R_0) = -\sum_{j=1}^n \alpha_j \lg C_j + \lg\left(\prod_{j=1}^n A_j\right) \quad (3)$$

图3为金属氧化物气体传感器基本测试电路,传感器响应的电阻 R_m 可用其输出 V_o ,负载电阻 R_L 和测试电压 V_c 表示

$$R_m = (V_c/V_o - 1)R_L$$

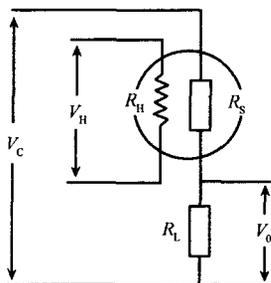


图3 传感器基本测试电路

将上式代入(3)得

$$\sum_{j=1}^n \alpha_j \lg C_j = \lg \left(\prod_{j=1}^n A_j \right) - \lg V_S \quad (4)$$

其中

$$V_S = \left(\frac{V_c}{V_o} - 1 \right) \left(\frac{R_L}{R_0} \right) \quad (5)$$

设有 n 个具有不同敏感特性的传感器同时对某特定组分的混合气体进行检测,每个传感器对各组分的敏感特性都各不相同,则根据(4)式,第 i ($i = 1, 2, \dots, n$)个传感器的输出与被测气体浓度之间的关系可表示为

$$\sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \lg C_j = \lg \left(\prod_{j=1}^n A_{ij} \right) - \lg V_{Si} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (6)$$

这样的 n 个方程联立,可以解出 $\lg C_j$ 及 C_j ($j = 1, 2, \dots, n$)

$$\begin{bmatrix} \lg C_1 \\ \vdots \\ \lg C_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \cdots & \alpha_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{n1} & \cdots & \alpha_{nn} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \lg \left(\prod_{j=1}^n A_{1j} \right) - \lg V_{S1} \\ \vdots \\ \lg \left(\prod_{j=1}^n A_{nj} \right) - \lg V_{Sn} \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10^{\lg C_1} \\ \vdots \\ 10^{\lg C_n} \end{bmatrix} \quad (8)$$

式(7)中, α_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, n$)为第 i 个传感器对组分 j 敏感的 R_0/R_i 对数曲线的斜率,由于每个 α_{ij} 都互不相关,所以其矩阵为满秩矩阵,称其为指数矩阵。由式(7)和式(8)可得出 C_j ($j = 1, 2, \dots, n$)。

2.1 检测混合气体组分浓度的方法

式(7)中的 α_{ij} 可由(2)、(5)两式得出。在确定传感器 i ($i = 1, 2, \dots, n$)的工作条件并保持其不变的情况下,分别对组分气体 j ($j = 1, 2, \dots, n$)进行标定,取气体 j 的浓度分别为 C_{j1} 、 C_{j2} ,对应的输出分别

为 V_{oij1} 、 V_{oij2} ,则有

$$\alpha_{ij} = \frac{\lg(V_G/V_{oij2} - 1) - \lg(V_G/V_{oij1} - 1)}{\lg C_{j1} - \lg C_{j2}} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (9)$$

由式(1),可得 A_{ij}

$$A_{ij} = \lg \frac{(V_G/V_{oij} - 1)R_L}{R_{0i}} + \alpha_{ij} \lg C_{jb} \quad (10)$$

其中 C_{jb} 和 V_{oijb} 分别为组分 j 的标定浓度和传感器 i 在此气氛下的输出。根据式(1), R_{0i} 应为传感器 i 在 $A_{ij}C^{-\alpha_{ij}} = 1$ 下的电阻,在不太严格的要求下,定义它为传感器在洁净空气中的电阻,当定义 R_{0i} 后, A_{ij} 便得以确定,因此(7)式的成立与否与 R_{0i} 如何定义没有直接关系。

由此可见, α_{ij} 和 A_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, n$)可分别通过每个传感器对每种组分气体的一次标定获得,共需要 $2 \times n \times n$ 次标定。

3 混合气体中组分浓度检测与结果

以金属氧化物气体传感器分析以汽油为燃烧的汽车尾气中CO含量为例,由于尾气中气体成分十分复杂,在不关心除CO以外其它诸组分含量的前提下,可将其中除CO以外的各组分看作单一成分进行处理,设其浓度为 C_1 ,CO浓度为 C_2 。

取两个传感器,其中1#号对可燃性气体具有较高的灵敏度,2#号对CO具有较高的灵敏度,首先标定这两个传感器对CO的敏感特性,可得 α_{12} 和 α_{22} ,以及 A_{12} 和 A_{22} ,由(6)式可得

$$\alpha_{11} \lg C_1 + \alpha_{12} \lg C_2 = \lg(A_{11}A_{12}) - \lg V_{S1} \quad (11)$$

$$\alpha_{21} \lg C_1 + \alpha_{22} \lg C_2 = \lg(A_{21}A_{22}) - \lg V_{S2} \quad (12)$$

由(11)和(12)两式求 C_1 和 C_2 ,还需要确定 α_{11} 和 A_{11} 以及 α_{21} 和 A_{21} 。考虑到混合气体中CO含量较低的实际情况,以(11)式为基础,在取一相对较低浓度的混合气体的基础上,再分别加入三个不同的已知相对较高浓度的CO,则可得三个独立的方程,即

$$\alpha_{11} \lg C_1 + \alpha_{12} \lg(C_2 + C_k) = \lg(A_{11}A_{12}) - \lg V_{S1}$$

由于 $C_2 \ll C_k$,上式可近似为

$$\alpha_{11} \lg C_1 + \alpha_{12} \lg C_k = \lg(A_{11}A_{12}) - \lg V_{S1}$$

其中 k 分别取1、2、3,即可求解出 α_{11} 和 A_{11} 。同理,以(12)式为基础,可求解出 α_{21} 和 A_{21} 。

依据上述基础,对汽车尾气中CO浓度检测进行了验证,由于没有汽车尾气中各组分实际浓度作为比较标准,因此验证实验采用两种方法进行。其一:首先取浓度 C_{n1} 的汽车尾气进行检测,计算出其

中CO的含量 C_{21} ,再加入已知量的汽车尾气 C_{22} (理论上其中CO含量为 $C_{22} = C_{21}C_{12}/C_{11}$),进行测试并计算,则总混合气体中CO总含量 $C_{2t} = C_{21} + C_{22}$,实际测试结果与理论结果比较,可得出其检测误差。其次,在混合气体浓度 C_{11} 的基础上,加入已知浓度的CO,将测试结果与实际浓度比较,得出其误差。测试结果表明,CO的检测误差小于7%。

4 对混合气体的检测与结果

电力变压器油的分解气体通常由氢气、一氧化碳、乙烯、乙炔等组分构成混合气体,分析该混合气体中各组分的浓度就可用前述理论与方法实现。其方法是分别选取一个具有对氢气、一氧化碳、乙烯、乙炔具有特异敏感性的四种半导体氧化物气体传感器,分别确定每个传感器的工作条件,每个传感器分别对四种单一气体进行标定并确定其特性参数。

实验中采用静态配气法,将已知浓度和确定体积的四种气体分别注入密封测试箱中构成混合气体,则该混合气体各组分的浓度是已知的,用上述标定好的四种传感器测试该混合气体,测得的数据经处理即可得出各组分的测试浓度,与实际浓度进行比较,得出了其检测误差(表1)。实验结果表明,其检测相对误差小于7%。

表1 混合气体测试结果

气体种类	真实浓度 (%)	测试浓度 (%)	相对误差 (%)	说明
H ₂	0.3	0.32	6.67	5次测试结果的均值
CO	0.1	0.096	4.0	
C ₂ H ₄	0.02	0.0209	4.5	
C ₂ H ₂	0.01	0.0106	6.0	

5 结论与讨论

(1) 用 n 个敏感特性各异的传感器可定量检测由 n 种组分构成的混合气体中各组分的浓度,其指数矩阵和系数矩阵只需 $2 \times n \times n$ 次标定即可获得。

(2) 对没有标准气样标定的未知组分的复杂混合气体,其中某一组分的浓度可采用两个不同的传感器进行检测。传感器敏感参数可用其中需要检测的组分的标准气样进行标定得到。

(3) 由于半导体氧化物气体传感器本身的特性还不够稳定,致使其用于混合气体中各组分浓度的定量检测误差还较大。

(4) 金属氧化物气体传感器的灵敏度与被测气体浓度呈对数线性的浓度范围一般在几十至几千ppm(10^{-6})的范围内,所以混合气体的检测(总浓

度)范围应在该浓度范围内。另外,式(1)是在假设灵敏度较大的前提下的近似,所以,传感器的灵敏度以及被测气体的浓度都不能太小。

参考文献:

- [1] 田敬民. 金属氧化物半导体 SnO₂ 气敏传感器[J]. 传感技术学报, 1996(2): 50-55.
- [2] 刘亚珍. 几种气体传感器的特性及其应用[J]. 仪器仪表与分析监测, 1998, 1: 16-20.
- [3] Malyshev V V, Pisylyakov A V. SnO₂-Based Thin-Film-Resistive Sensor for H₂S Detection in the Concentration Range of 1-10 mg m⁻³ [J]. Sensors and Actuators B, 1998, 47: 181-188.
- [4] 田敬民, 李守智. 金属氧化物半导体气敏机理探析[J]. 西安理工大学学报, 2002, 18(2): 144-147.
- [5] 刘海峰, 彭同江, 孙红娟, 等. 气敏材料敏感机理研究进展[J]. 中国粉体技术, 2007, 4: 42-45.
- [6] 王广健, 尚德库, 胡琳娜, 等. 敏感功能材料的气敏机理及二氧化锡在传感器中的应用研究[J]. 功能材料, 2003, 34(4): 375-378.
- [7] 祝佳婧. 电子鼻传感技术的研究进展[J]. 北京生物医学工程, 2002, 21(4): 298-301, 307.
- [8] 王勇, 王俊, 周鸣. 电子鼻技术的研究及其在农产品加工中的应用[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2003, 29(5): 579-584.
- [9] Hu Yberechts G. Simultaneous Quantification of Carbon Monoxide and Methane in Humid Air Using Sensor Array and an Artificial Network[J]. Sensors and Actuators, 1997, 45: 123-130.
- [10] Zaromb S, Stetter J R. Theoretical Basis for Identification and Measurement of Air Contaminants Using an Array of Sensors Having Partly Overlapping Selectivities. Sensors and Actuators, 1984, 6: 225-243.
- [11] 庞全, 杨翠容, 张玉清. 人工神经网络气体分析方法研究[J]. 仪器仪表学报, 1999, 20(2): 121-124.
- [12] 曲建岭, 王磊, 高峰. 运用神经网络进行混合气体定量分析的研究[J]. 西北工业大学学报, 2001, 21(4): 401-403.
- [13] 天津费加罗电子有限公司. TGS 传感器通用资料[EB/OL], <http://www.tjfigaro.com>.



张正勇(1964-),男,副研究员。研究方向为包括化学量检测和力学量检测的仿生 MEMS 传感器技术, zyzhang@iim.ac.cn