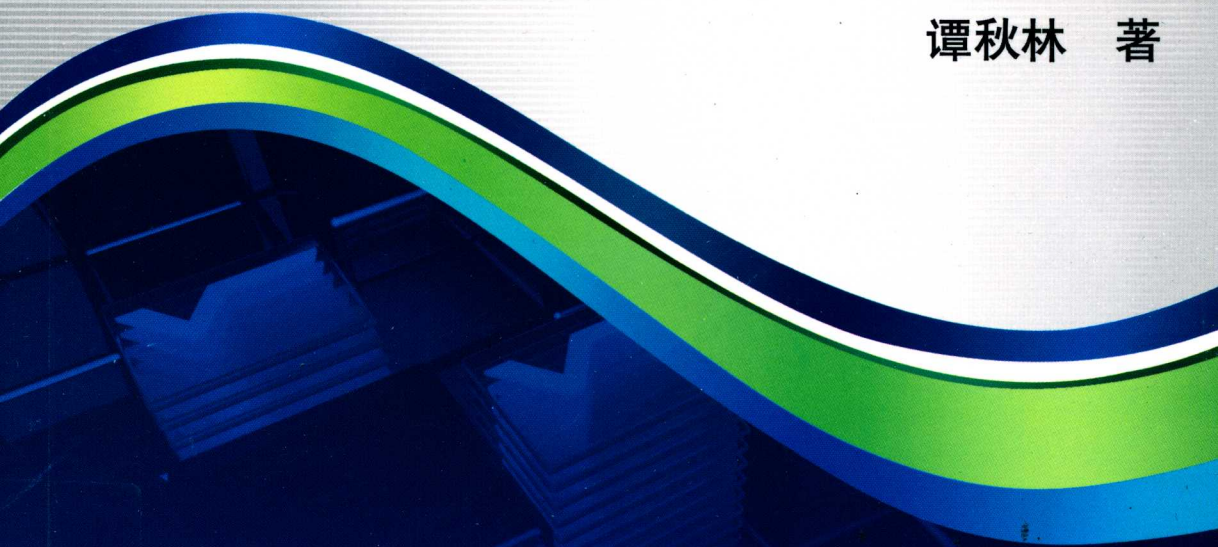


红外光学气体传感器 及检测系统

谭秋林 著



 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

红外光学气体传感器 及检测系统

谭秋林 著

机械工业出版社

本书是关于红外光学技术在气体检测领域中研究与应用的成果,核心内容是面向危险气体检测的红外光学传感器的关键技术及应用实践。

全书概述了气体传感器的研究现状及红外光学吸收光谱检测方法的优点,从光谱学的基本概念引入,深入分析了红外光学气体检测方法的基本理论,建立了基本检测模型,讨论了检测核心器件的红外敏感元件和探测器的制作方法,分析了微型光学气室结构的设计原则,提出了折叠多反射气室结构设计方法,论述了红外光学气体传感器的集成设计方法及微型低功耗检测系统的设计关键技术,提出了适合多种应用领域的气体浓度计算方法及补偿技术。最后根据应用过程中所设计到的几种检测系统探讨其标定与应用实践,有效地通过应用验证了设计的可行性。书中同时也简单介绍了作者最近开展的未来几年在集成纳米结构的光源与多敏感元一体化的气体传感器方面的研究工作设想。

作者多年来致力于研究红外光学技术在气体检测领域中应用。本书是作者在多个相关科研项目研究的基础上提炼撰写而成的,所提出的设计方法和思想具备完整的理论、实验依据,有很好的实用价值,可以应用于传感器实际设计与应用技术领域。

图书在版编目 (CIP) 数据

红外光学气体传感器及检测系统/谭秋林著. —北京:
机械工业出版社, 2013. 12
ISBN 978 - 7 - 111 - 44924 - 9

I. ①红… II. ①谭… III. ①红外线检测 - 传感器 -
研究 IV. ①TP212

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 283020 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)
策划编辑: 徐明煜 责任编辑: 徐明煜 吕 潇
版式设计: 霍永明 责任校对: 陈秀丽
责任印制: 张 楠
北京京丰印刷厂印刷
2013 年 12 月第 1 版·第 1 次印刷
169mm × 239mm · 9.75 印张 · 186 千字
0 001—2 500 册
标准书号: ISBN 978 - 7 - 111 - 44924 - 9
定价: 28.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心: (010)88361066

教材网: <http://www.cmpedu.com>

销售一部: (010)68326294

机工官网: <http://www.cmpbook.com>

销售二部: (010)88379649

机工官博: <http://weibo.com/emp1952>

读者购书热线: (010)88379203

封面无防伪标均为盗版

前 言

作者多年来潜心研究红外气体传感器及检测系统的设计和应用,在多个相关项目研制的基础上提炼、撰写了本书,书中相关内容以作者博士研究论文为基础,其核心是 MEMS (Micro-Electro-Mechanic System, 微机电系统) 红外气体传感器检测系统及关键组成元件的设计与集成。

本书共分 8 章,其内容安排如下:

第 1 章为绪论。完整、系统地阐述了危险气体的检测原理及方法,详细地讲述了红外检测技术和红外传感器的发展情况,分析了红外传感器应用于气体检测中所面临的问题。

第 2 章主要研究了红外光学气体传感检测理论。从光谱学的概念入手,阐述了红外光谱吸收法的基本理论,分析了分子的振动形式与红外吸收的关系,讨论了红外吸收产生的几个条件,并对这种红外吸收所遵循的吸收定律——朗伯-比尔定律,作了详细的分析与讨论,建立了红外吸收光谱法在危险气体检测中的理论模型。

第 3 章主要研究了红外敏感元件和探测器。结合第 2 章的原理,详细讲解了红外传感器敏感元件和探测器的设计与制作,分析了红外探测器的主要性能指标及具体制备工艺。

第 4 章主要研究了红外气体传感器的集成设计技术。重点讲述了传感器的光学气室及光路的设计,提出了折叠式多次光路反射的设计方法,使气室结构变得微型化;利用集成封装设计技术,实现了探测器、红外光源、信号初级放大电路以及镀金气室与外形结构为一体的微型传感器;同时由单气体传感器的设计方法引出了双气体传感器和三气体传感器的设计模型与方法。

第 5 章重点研究了红外气体传感器检测系统的设计与实现。主要探讨了利用红外传感器进行传感检测系统设计的关键技术,并以甲烷气体为例进行了检测验证;研究了数据采集方式、微弱信号检测方式、数据传输方式设计,以及防爆外壳的设计。

第 6 章主要研究了适于光谱吸收法的气体浓度的计算、校准与补偿方法。提出并分析了数据查表法与函数计算方法的基本思路及具体设计方法,阐述了两种方法的计算模型和参数修正技术,对两者的软件设计流程与思路作了详细地阐述,对各自适应的范围及测试结果进行了详细地数据分析与讨论。

第7章介绍了红外传感检测系统的标定、环境适应性考核及应用实践。主要阐述了检测系统的标定方法,探讨了传感检测系统在恶劣环境下的可靠存活能力,主要包括温湿度试验、高低温贮存试验、公路运输模拟试验、烟雾试验、冲击与振动试验、电磁兼容试验等考核试验。

第8章简单介绍了未来在集成纳米结构一体化的多气体传感器方面的研究设想。在已有研究基础上,提出了一种基于黑硅吸收层的多层纳米膜探测器和一种集红外光源、参比敏感元及三气体敏感元于一体的MEMS红外气体传感器新结构。此研究获得了国家自然科学基金重点项目的资助,拟计划在5~10年内开展集成纳米结构一体化的红外气体传感器研究工作设想。

本书的出版首先要感谢张文栋教授和刘俊教授,以及微纳中心的薛晨阳教授,三位老师在整个研究过程中给予了极大的帮助和支持;感谢熊继军教授提出的一些宝贵建议;感谢研究生梁刚、任晓力、刘岗、王楷群、夏燕、陈媛靖等曾努力参加项目的研究工作,感谢研究生杨明亮同学为本书出版所做的整理及协助工作;感谢机械工业出版社的编辑为本书付出的辛勤汗水;向所有对本书撰写和出版给予帮助的专家、朋友表示诚挚的谢意。最后感谢我的家人对我长期的支持。

由于作者水平有限,书中可能有许多错误和缺陷,恳请各位读者批评指正。

作者

2013年11月

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 气体检测传感器原理及方法概述	3
1.2.1 电化学检测原理及方法	3
1.2.2 催化燃烧式检测原理及方法	3
1.2.3 固态式检测原理及方法	4
1.2.4 光电离检测原理及方法	5
1.2.5 光声气体检测原理及方法	6
1.2.6 红外吸收光谱检测原理及方法	7
1.2.7 其他的气体检测原理及方法	8
1.2.8 自校准补偿技术及气体传感器选型依据	8
1.3 红外气体传感器的发展与应用概述	10
1.3.1 红外气体传感器检测技术	10
1.3.2 红外吸收光谱气体检测方法的优点	11
1.3.3 红外光学气体传感器的发展现状	12
1.4 本书研究内容及主要贡献	16
1.5 本章小结	18
第2章 红外光学气体检测理论	19
2.1 光谱学的总体概述	19
2.2 红外吸收光谱法	19
2.2.1 红外吸收光谱	20
2.2.2 红外光谱法的基本理论	21
2.2.3 分子振动方式	22
2.2.4 分子的振动与红外吸收	23
2.2.5 红外吸收峰的强度	24
2.3 红外吸收与热探测器	25
2.3.1 红外吸收强度的测量	25
2.3.2 红外吸收定律	25
2.4 红外吸收光谱法气体检测模型的建立	27
2.5 本章小结	28
第3章 红外敏感元件及探测器	30

3.1 热探测器的参数分析、基本原理及温度影响与补偿技术	30
3.1.1 热探测器的主要参数	30
3.1.2 热释电探测器的基本原理	33
3.1.3 温度对测量的影响	35
3.1.4 测量中的温度补偿技术	36
3.2 薄膜型热探测器	37
3.2.1 薄膜型热探测器模型的建立与热学分析	37
3.2.2 薄膜敏感结构的设计与制备	39
3.2.3 薄膜型探测器的设计与制备	41
3.3 硅基 MEMS 热电堆型探测器	43
3.3.1 热电堆红外探测器工作原理	43
3.3.2 MEMS 热电堆红外传感器	44
3.3.3 悬臂梁结构热电堆红外探测器设计	46
3.4 晶体薄片式敏感元件及探测器	48
3.4.1 红外辐射与电信号之间的转换过程	48
3.4.2 晶片式探测器的热学模型	48
3.4.3 敏感元件的温度变化及热释电流与辐射频率之间的关系	49
3.4.4 敏感元件的电压响应及响应率与频率之间的关系	50
3.4.5 敏感元件的制备	51
3.5 晶片式探测器的封装技术	52
3.5.1 滤光片的作用与选择	52
3.5.2 探测器的集成与封装技术	54
3.5.3 探测器信号的初级检测技术	56
3.5.4 探测器性能实验测试与分析	57
3.6 本章小结	57
第 4 章 红外光学气体传感器的设计	59
4.1 双通道检测方法	59
4.2 红外探测光源	62
4.3 集成式微型光学气室结构设计	65
4.3.1 单一气体传感器气室设计	65
4.3.2 双气体传感器气室设计	67
4.3.3 三气体传感器气室设计	68
4.3.4 光学气室尺寸确定	69
4.3.5 光学气室镀膜	70
4.4 红外光学气体传感器的集成封装设计	71
4.5 本章小结	73
第 5 章 红外光学气体传感检测系统的设计与实现	74
5.1 传感器检测系统设计	74

5.2	微弱信号检测方法	75
5.2.1	选频加窄带通滤波器的方法	76
5.2.2	系统的抗干扰措施	77
5.3	红外传感检测系统电路设计	78
5.3.1	电源模块电路	78
5.3.2	微处理单元电路	78
5.3.3	红外光源驱动及稳流电路	79
5.3.4	数码显示驱动电路	80
5.3.5	信号调理电路	82
5.4	数据传输方式	83
5.4.1	CAN 总线的数据传输方式	83
5.4.2	射频识别技术与无线数据传输方式	84
5.5	红外传感检测系统的防爆设计	87
5.5.1	防爆原理	87
5.5.2	防爆措施	88
5.5.3	红外光源防爆性能测试	88
5.5.4	防爆外壳的设计	89
5.6	红外检测系统防尘防水设计	92
5.7	红外检测系统的实现	92
5.7.1	工业用防爆型危化气体检测红外气体传感器	94
5.7.2	矿用便携式红外甲烷传感器	94
5.7.3	安全火灾双气体红外检测传感器	96
5.8	本章小结	97
第6章	气体浓度的计算方法及补偿技术	98
6.1	信号的数据采集方法	98
6.2	数据查表气体浓度计算方法	100
6.2.1	数据查表方法的基本理论及方法	100
6.2.2	数据查表法的线性插值求解方法	101
6.2.3	漂移量平分的两点校准法	103
6.2.4	查表计算方法中的温度补偿技术	104
6.2.5	数据查表法的软件设计流程	105
6.3	函数模型算法与参数校准算法	106
6.3.1	函数算法模型的建立	106
6.3.2	各参数的实验确定方法	109
6.3.3	函数算法中的温度补偿技术	110
6.3.4	气体传感器的计算方法与校准方法	111
6.3.5	函数算法的浓度计算软件设计	112
6.3.6	实验测试数据分析	112

6.4 本章小结	114
第7章 检测样机的标定、环境考核与应用实践	116
7.1 传感器检测系统标定测试	116
7.1.1 传感器检测系统标定测试	116
7.1.2 传感器检测系统标定实验数据分析	118
7.2 环境适应性模拟试验	119
7.3 危险气体检测中的应用实践	122
7.3.1 森林火灾及化工企业安全生产中的验证试验	122
7.3.2 危险气体安全贮运与跟踪网络化微系统中的验证试验	124
7.4 本章小结	127
第8章 多敏感元件与光源集成一体化的红外气体传感器	128
8.1 概述	128
8.2 集成纳米结构的红外光源和红外敏感元研究现状	129
8.3 基于黑硅吸收层的多层纳米膜探测器	132
8.4 共面集成纳米结构的多气体微纳传感器	134
8.5 本章小结	137
结论	138
参考文献	140

第1章 绪论

1.1 研究背景

随着全球经济的快速发展,环境恶化尤其是各种有毒、有害和温室气体排放导致的空气污染、雾霾等问题日益突出,严重影响了人们的健康和生活质量。目前我国因工业化进程的加快,能源和化工原料的生产、运输量急剧增加,其生产和运输的安全形势非常严峻,各种恶性事故频繁发生,造成了巨大的经济损失和恶劣的社会影响。近年来,我国曾发生多起危化品重特大生产安全事故,严重危害公共安全和人民群众生命财产安全,对国家造成了巨大的损失和影响。2006年,国务院安全生产委员会发布《关于近期危化品事故情况的通报》,总结了危化品发生事故的主要原因及造成危害所存在的主要问题。其中包括:发生事故时不能及时有效地获取信息、人为延迟或因特殊情况无法及时获得事故位置信息、不能及时得到运送货物的详细情况以及救援措施不得力等。其中,如何测试得到被运送化学品物质的安全状态,也就说是否发生泄漏等情况,避免因泄漏而造成更大的经济损失和更多的人员伤害,是个关键问题。针对此情况,国家安全生产监督管理总局等提出了“科技兴安”的指导方针,希望利用先进的科技手段,减少事故的发生,在发生事故时提高救援处理的效率,因此危化气体传感器的研究工作十分重要。

在另一方面,最近这些年,瓦斯爆炸事件也有发生,造成了重大的伤亡和经济损失,教训深刻。随着国民经济的不断发展,对采矿业的需求与日俱增,但要保证采矿业顺利进行,安全是非常重要的,因此煤矿生产管理部门对煤矿瓦斯监测也非常重视,并成为煤矿是否可以生产的必要条件。煤矿行业是我国的重要行业,对我国的经济发展起重要作用,开发研究高效率、高准确性的瓦斯检测装置,对我国煤矿的安全发展起重要作用,开展这方面的研究也是十分必要的,以便促进煤矿行业向安全、稳定方向发展。

目前,国内大多煤矿普遍采用热催化元件以及光学干涉法进行瓦斯检测,其检测精度低,检测范围窄,对高浓度瓦斯的测量会得到错误的结果,检测中其他气体的成分也会造成干扰,造成无效判断,这也是一些瓦斯检测人员采用传统检测仪造成窒息死亡的原因,而且气敏检测传感器的一致性、互换性差,需要经常校准,使用不方便。从这一点出发,研究和开发新型的气体敏感探测器及检测系

统来克服这些问题，是当务之急。

随着我国工业的快速发展，环境污染问题，特别是有毒、有害危险气体对人类的危害也越来越引起人们的关注，其中对有害气体的检测是解决问题的根本。但是目前的检测设备由于体积大、成本高、需要经常校准，不能够满足人们在日常生活中对环境中危险气体检测的需求。所以也急需研制集成化、小型化、免维护的光学探测器及检测系统，增强人们对环境的监测能力。

在生产和生活环境中存在的各种有毒有害气体对生产和环境带来巨大的危害。这些有毒有害气体中很多是易燃易爆的气体，如工业矿井生产中产生的 CH_4 、 CO 等，它们是造成矿井瓦斯爆炸的重要组成气体；在氮肥生产和锅炉燃烧中，附加废气 CO 时常造成工人的中毒事故发生；在一些石化储运站、煤气站等场合，有毒易燃气体的泄漏需要实时检测监控；在日常生活中的煤气、汽车尾气、酒店及智能家居系统中等也需要对有害气体进行监测。危险气体检测方法有多种，目前国内外较为先进的方法是采用红外吸收原理检测气体。它克服了以往检测方法容易中毒、受环境因素影响等缺点，同时还具有灵敏度高、响应速度快、选择性好等优点。因此采用红外原理，研究开发红外探测元件及检测系统，来解决这些危险气体的检测，将对工业安全生产、日常生活安全具有重要的现实意义。

针对以上这些问题，解决危险气体泄漏与储运、矿井瓦斯、环境污染等领域中气体的过量与泄漏而造成的危害及影响的主要办法是采取准确的监测与预警，这将需要开发性能优越的红外传感器及其危险气体检测系统来实现其检测，并根据实际应用设计合理的监测网络，实行智能控制管理。这对于保证人们的生命与财产安全，填补国内在此领域中拥有自主知识产权的空白，将具有重大的研究意义。

本书是针对危险气体检测领域红外气体检测传感器的关键技术而展开研究工作的成果，重点针对以下三个方面展开具体研究工作：

- (1) 微小型红外探测器的设计与集成方法；
- (2) 长光程微体积红外气室和光路设计；
- (3) 高精度自适应气体浓度信号处理与解算技术。

第一个关键技术是研究和应用的基础。性能优良的探测器是红外气体检测传感器集成设计应用的前提，目前国内气体传感器的核心部件大部分都采用进口的探测器，制备加工自主知识产权的红外敏感元件十分必要。

第二个关键技术是红外传感器设计的重点。合理的气室结构设计决定了输出信号的优劣，以及系统功耗、体积、精度方面的性能指标。

第三个关键技术是针对红外传感器应用所必须解决的问题。红外传感器采集到信号以后，需要对其进行合适的处理，才可以得到更高精度的测试结果。

1.2 气体检测传感器原理及方法概述

目前国内外对于危险气体的检测方法有许多种,各种方法都有各自的优点和适用的范围,受各自敏感元件及测试方法的限制,各种原理的传感器的优缺点也不一样^[1-13]。以下分别简单介绍基于电化学原理、催化燃烧式原理、固态式原理、光电离原理、光声原理、红外吸收光谱原理等常用的气体传感器的理论及方法,以形成对比分析。

1.2.1 电化学检测原理及方法

电化学式气体传感器是一种化学传感器,按工作原理,可分为可控电位电解式、原电池式、电量式和离子电极式四种类型^[14]:

- (1) 在保持电极和电解质溶液的界面为某恒电位时,将气体直接氧化或还原,并将流过外电路的电流作为传感器的输出;
- (2) 将溶解于电解质溶液并离子化的气态物质的离子作用于离子电极,把由此产生的电动势作为传感器输出;
- (3) 将气体与电解质溶液反应而产生的电解电流作为传感器输出;
- (4) 不采用电解质溶液,而采用有机电解质、固体电解质等材料制作传感器。

1.2.2 催化燃烧式检测原理及方法

催化珠传感器主要用于检测可燃气体,设计简单并易于制造,其最简单的形式是采用一根铂丝。全球有大量制造商在生产该类传感器,但各制造商的传感器性能与可靠性也参差不齐。图 1-1 所示为一种催化珠传感器实物,图 1-2 所示为其原理示意图^[15]。

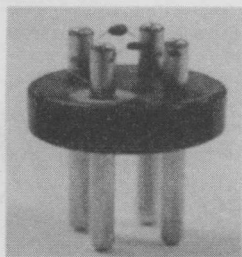


图 1-1 催化珠传感器实物

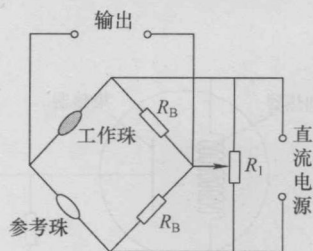


图 1-2 催化珠传感器原理示意图

如果没有达到引燃温度,可燃气体混合物不会燃烧。根据这种性质,如果出

现某种化学介质，使这些气体在较低温度下燃烧或引燃，这种现象称为催化燃烧。多数金属氧化物及其化合物均有这种催化属性。例如火山岩，它包含各种金属氧化物，它们经常置入燃气炉具中。这不仅是为了装饰，而且能够促进燃烧过程，使炉具中的燃烧更为纯净和有效。铂、钯及钽土化合物就是良好的燃烧催化剂，许多汽车排气系统都用铂化合物来处理，称为催化转换器。气体传感器根据这种催化原理制造，因此被称为催化燃烧气体传感器。图 1-3 所示为一种催化珠式气体传感器的示意图，基于这种原理的气体传感器应用比较广泛。

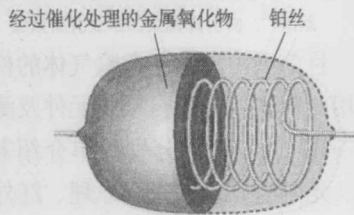


图 1-3 催化珠式气体传感器

1.2.3 固态式检测原理及方法

固态传感器包含多种过渡金属的金属氧化物，如氧化锡、氧化铝等。这些金属氧化物被制成浆状物，用于制作珠型传感器，或者把金属氧化物真空沉积到硅芯片表面上，制作成厚膜或薄芯片传感器，其方法与制作半导体相类似^[15]。

由于传感器成品在不同温度范围内显示出不同的气体反应特性，因此传感器采用加热元件来调节温度，这种加热元件常采用铂丝、铂合金丝电阻或金属氧化物等。然后在规定高温下对传感器进行处理，这种高温可以确定传感器成品的具体特性。有气体出现时，金属氧化物使气体分解为带电离子或导致电子转移的复合物^[16]。内置的加热器会将金属材料加热到最适合于待检测气体的工作温度范围内，加热器由专用电路进行调节和控制。金属氧化物中置有一对偏压电极，用于测量其传导性变化。由于与气体分子的相互反应，导致传感器传导性发生变化，其变化以信号形式进行测量。制作固态传感器的方法各种各样，每种方法产生的传感器性能特性各不相同。图 1-4 和图 1-5 所示为两种典型的传感器类型。

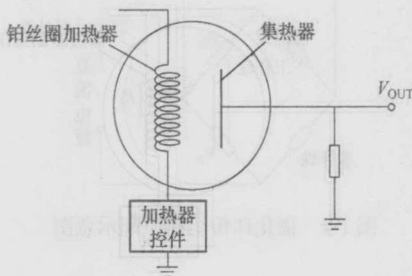


图 1-4 珠型传感器示意图

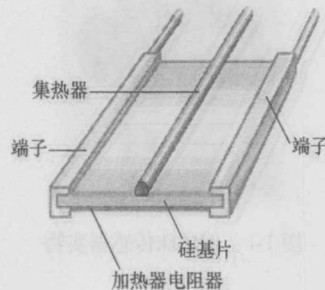


图 1-5 芯片型传感器示意图

1.2.4 光电离检测原理及方法

光电离检测方法主要用于检测有机挥发性物质，光电离检测器是通过具有特定电离能的真空紫外灯产生紫外光，当气体分子进入电离室后，有机物分子被电离成带正电的离子和带负电的电子^[17,18] [见式 (1-1)]，在极化极板的电场作用下，离子和电子向极板撞击，从而形成可被检测到的微弱的电流。具体原理描述和气室设计如图 1-6 和图 1-7 所示。

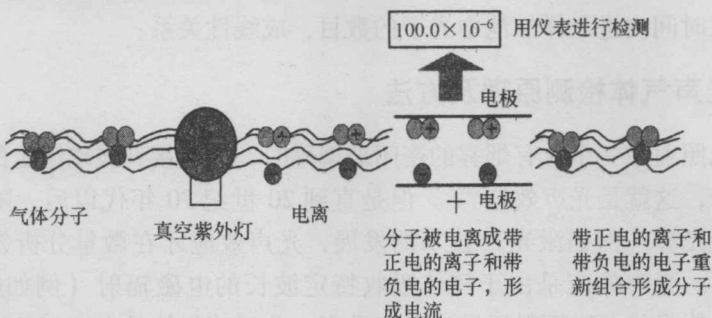


图 1-6 光离子化气体传感器检测原理

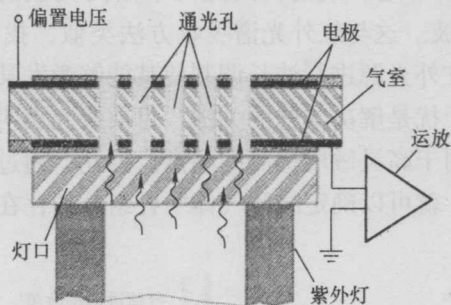
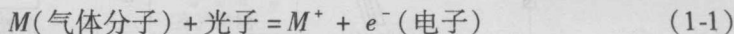


图 1-7 电离室和紫外灯剖面图



光离子化电流即单位时间内产生的离子对数目可以表示为

$$\frac{dN_i}{dt} = 2\sigma_i\varphi[1 - e^{-\sigma_i N(t)l}] \quad (1-2)$$

式中 N_i ——光离子对数；

σ_i ——光离子化吸收系数；

σ_t ——其他因素引起的吸收系数， $\sigma_t = \sigma_0 + \sigma_i$ ；

φ ——单位时间进入离子化池中的光子数目；

l ——光程长；

$N(t)$ ——单位体积内被测物质的分子数，即样品浓度。

在 $\sigma_1 N(t) \ll 1$ 的情况下，式 (1-2) 可简化为

$$\frac{dN_i}{dt} = 2\sigma_1 \varphi \sigma_1 N(t) l \quad (1-3)$$

式 (1-3) 表明，只有在样品池光程 l 足够短，样品浓度足够低的情况下，被测物质浓度才与光离子化电流成线性关系。同时光离子化电流与真空紫外光强度，即单位时间内进入样品池中光子的数目，成线性关系。

1.2.5 光声气体检测原理及方法

当阳光照射在一个含有烟雾的密闭玻璃罐时，通过接到玻璃罐上的听筒可听到某种声音，这就是光声效应^[19]。但是直到 20 世纪 70 年代以后，随着微音检测技术和强光源（例如激光）技术的发展，光声效应才在微量分析领域逐步得到实际应用。光声效应是由于气体吸收特定波长的电磁辐射（例如红外光线）产生的。气体吸收电磁辐射后导致温度升高，此时若气体是在密封的容器中，则温度的升高将导致气体压力的增高。若照射密闭气体的是脉冲光源，则气体压力的波动和脉冲光源的频率是一致的，因此可采用高灵敏的微音传感器（Microphone）检测出该压力波。这与红外光谱吸收方法类似，找出每种气体成分的特征分子吸收光谱，对红外光源进行波长调制使其能够激发某特定的气体分子以消除不同类分子的相互干扰是解决问题的关键。目前研究表明，各种气体都有不受任何谱峰干扰的、可用于高灵敏度检测的频谱。因此，通过选取适当的波长并结合检测压力波的强度，就可以确定故障气体中各组分的存在及浓度。其检测原理图如图 1-8 所示。

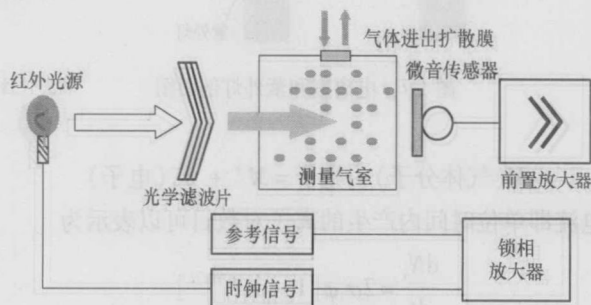


图 1-8 光声原理气体检测装置的原理图

通常被调制的入射辐射光强度被表示为

$$I(t) = I_0 [1 + m \sin(\omega t)] \quad (1-4)$$

式中 ω ——调制频率;

m ——调制深度。

其辐射光强在气室中传播可以根据朗伯-比尔定律^[20,21]描述如下:

$$I(t) = I_0 \exp(-\alpha cx) \quad (1-5)$$

式中 α ——吸收系数;

c ——被测气体的浓度。

在长度为 1 的气室中, 根据上述描述, 入射红外辐射吸收强度可以近似描述为

$$\Delta I = I_0 [1 - \exp(-\alpha cl)] \quad (1-6)$$

假设因气体浓度的改变, 引起气室内部压力变化 Δp , Δp 可以表示为

$$\Delta p = \frac{1}{V} a \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 + \omega^2}} \Delta I \quad (1-7)$$

式中 V ——气室体积;

a ——气体的热动态性能;

λ ——气体热导率的常数。

因此, 在微小的气室内, 气体浓度较小, $\alpha cl \ll 1$, 就可以获得在品质因子为 Q 的输出信号 S :

$$S = Q \frac{1}{V} a \frac{I_0 \alpha cl}{\sqrt{\lambda^2 + \omega^2}} \quad (1-8)$$

1.2.6 红外吸收光谱检测原理及方法

通过物理研究, 人们发现很多物质都可能由于其分子内部的振动对红外光谱产生吸收, 而且这种吸收只对特定的红外波长有效, 也就是说特定物质会吸收特定波长的红外线。同时, 根据朗伯-比尔定律, 光谱被吸收的量同该种物质的浓度有很强的相关性, 这就是红外吸收的原理^[22-24]。

不同气体在中红外线的光谱中有很强的吸收峰, 烷烃类气体的吸收波长同一氧化碳和二氧化碳有很大的不同。要实现特定气体的红外吸收, 首先就是要得到这一特定波长的红外谱线, 这就是分光技术, 即把特定的红外波长从整个红外谱线中分离出来^[25-28]。分光的两个基本方法就是使用棱镜或者滤光片。但是, 由于棱镜分光必须采用机械转动的方法, 因此并不适合用于便携式仪器和现场类仪器。在这种情况下, 滤光片分光就成为这类红外气体监测仪器的首选。由于滤光片分光不能像棱镜分光那样仔细地波长分成单波长, 因此又称为非色散红外光 (Non Dispersive Infrared, NDIR) 方法。

由于滤光片的技术要求很高, 包括其制作过程和质量与滤光器的基片材料,

镀膜材料,膜层厚度的控制有关,至今高级光学滤光片的制作技术仍是西方国家保护的技术。用于气体检测和监测仪器上的红外传感器,都是使用 NDIR 技术,但检测方法与技术上都有自己的特色,比如双光源、参比技术等。

1.2.7 其他的气体检测原理及方法

前述的气体检测理论及方法是区域空气质量和安全气体监测应用场合最为常见的技术。同时,气体分析还采用多种其他的分析仪器,每种仪器采用的方法均有其特殊的目的。大多数仪器在实验室或在线使用,连续分析气流并监测其排放。

除了上述综述的检测方法外,目前还有火焰电离监测法、放射性电离检测法、顺磁性检测方法、固态氧化锆氧气检测法、热传导式检测法、气相色谱仪、傅里叶变换红外检测法、质量分光计等,各种检测方法都有其各自的专有适用范围和独特的应用领域。

1.2.8 自校准补偿技术及气体传感器选型依据

由于电化学类传感器其本身的特性,在使用中具有明显的缺点。气敏元件在工作中吸收或释放氧气而使其电阻发生变化的过程中,工作一段时间、或吸入一些杂质气体后,尤其是在被测气体浓度高的环境下工作后,传感器中的金属氧化膜就会有一部分对被测气体变得不敏感,或称为“中毒”,这样传感器就会出现很大的误差。为了尽量减少这种情况的发生,使用的金属氧化物气体传感器在使用过程中需要标准气样定期人为校准,而使用过程中进行人为的定期校准是非常不方便的。因此,根据电化学类传感器原理与测试特点,在前期的研究中提出了自校准补偿原理,这种自补偿原理主要是采用双传感器检测技术,在实际检测过程中,只有一个传感器工作,而另一个传感器则采取定期工作的方法来校准实际工作的传感器,这种补偿技术的采用,解决了这类价位较低的线性输出的传感器工作寿命短、易老化等问题,从而提高了其检测的准确度与使用寿命。用两个传感器在电路中实现自校准,提高了这类气体传感器应用的稳定性和便捷性。

具体的方法可以简单阐述如下,比如系统的测量气体是甲烷,如果假设:

- (1) 气体传感器在甲烷的浓度低的时候的输出是线性的;
- (2) 气体传感器在有一部分失去活性(形成死区)后,不影响其剩余部分的线性,只是输出特性曲线的斜率发生变化。当气敏传感器出现死区后,就需要更高浓度的被测气体来达到其正常输出时的状态,这时的输出特性斜率比正常的输出特性斜率大。

甲烷的输出特性如图 1-9 所示,其横坐标表示被测气体的浓度,纵坐标表示传感器的响应输出,1 是传感器在正常状态下甲烷的输出特性,2 是在工作后的