DOI:10.16136/j.joel.2023.11.0095

基于微纳电离的有毒有害气体传感器

陈慧丽*,郭禧斌

(郑州科技学院 电子与电气工程学院,河南 郑州 450064)

摘要:为了有效避免有害气体浓度的超标对经济效益和人类生命财产安全造成损害,提出并设计 了一种新型检测方法,通过对微纳电离型传感器进行一系列的测试,设计的传感器展现了较强的 抗弯能力及较快的响应-恢复能力。在室温常压、相对湿度75%的实验条件下,对多个浓度的苯、 甲苯气体展开了测试,并基于特征噪声强度识别气体的浓度,构建了对应的识别模型。实验结果表 明:传感器对有害气体检测时的测量值和真实值的拟合度可达99%以上,体现了较高的检测精度, 且在检测有害气体时传感器处于可逆电离平衡状态,重复性良好,不需要进行预热、安全无毒,因此 适合于应用到苯类气体的检测中,能够满足效率、精度的要求,具备了一定的实用性。 关键词:苯,甲苯;微纳电离传感器;碳纳米管;电流

中图分类号:TP212 文献标识码:A 文章编号:1005-0086(2023)11-1135-07

Research on micro / nano ionization sensor for detecting harmful gases

CHEN Huili*, GUO Xibin

(College of Electronic and Electrical Engineering, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou, Henan 450064, China)

Abstract: In order to effectively prevent the excessive concentration of harmful gases from causing damage to economic benefits and the safety of human life and property, a new detection method has been proposed and designed. Through a series of tests on micro/nano ionizing sensors, the designed sensor exhibits strong bending resistance and fast response recovery ability. Multiple concentrations of benzene and toluene gases are tested under experimental conditions of room temperature, atmospheric pressure, and relative humidity of 75%. Corresponding recognition models are constructed based on the intensity of characteristic noise to identify the concentration of the gas. The experimental results show that the fitting degree between the measured value and the true value of the sensor for detecting harmful gases can reach over 99%, reflecting high detection accuracy. Moreover, the sensor is in a reversible ionization equilibrium state when detecting harmful gases, with good repeatability and without preheating. It is safe and non-toxic. Therefore, it is suitable for application in the detection of benzene gases, meeting the requirements of efficiency and accuracy, and has certain practicality.

Key words: benzene; toluene; micro/nano ionization sensor; carbon nanotubes; current

0 引 言

苯(C₆H₆)具有一定的可燃性,属于一种典型 的芳香烃,并且毒性强,容易麻醉人体中枢神经系统,对于皮肤等部位的刺激效果显著,因此必须重 视对于此类物质的防范与检测,避免危及人体健 康^[1-4]。研究发现,一旦苯进入到人体内,则会在 短时间内造成诸多不利的影响,包括头痛、咽部充 血等,在一些特殊的情况下会导致昏迷以及抽搐 等,严重时甚至会危及生命^[5-7]。苯可以在一些有

^{*} E-mail:rlyq656@126.com 收稿日期:2023-03-13 修订日期:2023-7-13 基金项目:河南省科技厅科技攻关项目(222102310222)资助项目

机溶剂中溶解,或者其本身作为一种有机溶剂可 应用到生产领域中。dd 苯的衍生物有多种类型, 并且在特性上存在一定的差异性。其中甲苯 (C₇H₈)属于典型的一种,在自然环境中比较稳 定,是一种无色、带特殊芳香气味的易挥发液体, 对于人体的危害性较高^[8,9]。应用此类物质时必 须进行检测,分析是否存在泄漏等问题,如果发现 存在此类问题,必须及时采用科学的方法进行处 置,避免对人体健康产生威胁。

很多学者针对苯类物质产生的影响以及检测 技术进行了研究,取得了较多的成果。其中 MIRZAEI等^[10]分析了基于电阻的气体传感器在 BTX(苯、甲苯、二甲苯)气体传感器实现中的具 体策略。毛熙皓等^[11]基于模式识别模型设计了 一种阵列传感器完成了对有毒有害气体的检测研 究。HORSTKOTTE等^[12]重点对自动顶空萃取 的在线耦合开展了研究。李明骏等^[13]设计了基 于传感器阵列的危害气体快速预警与识别算法。 李永科等^[14]进行了一种基于传感器阵列的有毒 有害气体检测的数据融合研究。除了上述研究之 外,ZHANG等^[15]针对苯气体检测方法进行了大 量的研究,设计了高性能的传感器,其中利用了 TiO₂/MoS₂复合材料。王萧行等^[16]设计了基于 多种金属氧化物半导体的传感器阵列。

尽管上述技术可以达到一定的检测效果,但 是效率较低,实时性不高,而且需要付出较高的成 本,因此已经难以满足苯类气体检测的要求,有待 于在此领域进行深入的研究,逐步建立更高效、准 确的检测技术^[17]。微纳电离型气体传感器的应 用优势体现在多个方面,例如具备较高的使用年 限,体积较小,灵敏度良好,适合于应用到苯、甲苯 的检测中。

因此,本文针对该类传感器进行了研究和设计,对气体浓度进行检测的过程中利用了非线性 信噪比(signal-to-noise ratio, SNR)特征值。基于 实验方法对该传感器的应用效果进行了测试分 析,评价所达到的效果。

1 微电离传感器的制备与检测原理

1.1 实验气体浓度

在实验过程中需要先对气体浓度进行合理的设 计,具体基于 GB/T 18883-2002 开展分析和设计,选 择的实验气体主要是苯/甲苯气体,浓度从 C1—C8, 分别为 0.01 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 、 0.05 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 、 0.15 mg/m^3 、 0.2 mg/m^3 、 0.25 mg/m^3 、 0.3 mg/m³ 等 8 个梯度,如表 1 所示。

表1 实验气体浓度 (单位:mg/m³)

 Tab. 1
 Experimental gas concentration

Unit	:	mg/	m ³)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
$C_6 H_6$	0.01	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3
$C_7 H_8$	0.01	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3

1.2 检测实验系统

结构上,微电离气体传感器主要划分为两部分, 分别是铝片电极、传感器,其中采用的材料为高纯铝板,长度、宽度以及厚度分别是8 cm、2 cm、0.5 mm。 制备过程如下所示:

1) 首先需要对铝片进行超声清洗,该过程在丙酮、乙醇混合液内完成;然后是进行电抛光,持续时间为10min左右,具体需要在高氯酸、乙醇溶液中进行。

2) 在上述操作结束之后,在草酸溶液(0.3 mol/ L)内添加铝片,并进行氧化,持续时间为 60 min;接 着将氧化膜去除,该过程在铬酸、磷酸溶液内完成, 温度设置为 50 ℃。然后在磷酸溶液(5%)内进行扩 孔,持续时间为 15 min。

3) 制备含有钴粒子的 AAO 模板,具体需要在 硼酸(25 g/L)、硫酸钴(60 g/L)溶液内完成;将产物 置于电炉内,保持温度为 645 ℃,充入适当比例的氢 气、乙炔一段时间之后进行处理,可以得到纳米碳管 电极。在碳纳米管薄膜材料中集成了微纳电极,对 于残留的材料进行切除之后即可形成开口。

4)在上述操作结束之后即可制备得到微电离传 感器,即在薄膜中覆盖先前的铝电极,保持和基底之 间的夹角为 35°,对传感器进行封装后如图 1 所示。



图 1 封装的微电离传感器 Fig. 1 Encapsulated micro ionization sensors

传感机理为:基于先前得到的传感器进行检测, 将其置于气室内,阳极、阴极分别是铝、微纳电极。 在采集到特定的信号之后进一步传输到计算机中进 行处理,整个系统的基本结构如图 2 所示。



图 2 检测系统 Fig. 2 Detection system

1.3 非线性信号分析模型

经典朗之万方程描述为[18]:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}U(x)}{\mathrm{d}t} + s(t) + n(t), \qquad (1)$$

式中, $U(x) = -\frac{a}{2}x^2 + \frac{b}{4}x^4$ 代表势函数,可用于对 双稳态系统进行描述,a、b 均为系统参数,并且均大 于零; $s(t) = A\cos(2\pi f_0 t)$ 代表输入信号, f_0 、A 分 别对应着信号的频率、幅值;n(t)表示平均值为 0、噪 声强度为 D 的高斯分布白噪声。

如果 A、D 均等于 0,则式(1)表征的势垒高度表 示为 $U_0 = a^2/4b^{[19]}$,底部处于 $x = \pm \sqrt{a/b}$,输出状态停留在两势阱之一。已知输入的驱动信号为 f(t),则基于 SNR 指标来评价输出的结果。

在绝热近似条件下,根据输出信号自相关函数, 可知输出 SNR 的形式如式(2)所示:

$$SNR = \frac{\sqrt{2} a^2 A^2}{bD^2} e^{\frac{-2U_0}{D}} \,. \tag{2}$$

2 微电离传感器的特性

2.1 微电离传感器的物理特性

根据不同程度弯曲后的微电离传感器的气体响 应分析了器件的电流传输稳定性,如图 3 所示,分别 对弯折次数为 0 次、200 次、500 次、1000 次、3000 次 的传感器进行了测试。通过实验测试可得,弯曲虽 会对电流的稳定性产生微弱的影响,但是器件本身 所具备的柔韧性对气体响应的稳定性提供了保障, 因此,制作的微电离传感器具备较好的响应率及响 应-恢复性能。不同弯曲次数后的传感器的响应率保 持在4%左右,响应率虽有波动,但整体在预期范 围内。

图 3 中凹槽的出现是由于不同次数的弯折会造

成微电离柔性传感器导电能力的衰减,弯折3000次 后的器件较其他情况下的测试电流有明显的波动, 但是器件本身强的机械性能为气体响应的稳定性提 供了更好的条件支撑。



图 3 微电离传感器在不同弯曲次数下的响应曲线 Fig. 3 Response curves of micro ionization sensors under different bending times

为了满足可穿戴柔性器件的应用需求,需对弯曲后的传感器进行持续性电流的测试。整个测试分为3个阶段:0—100 s 传感器处于非弯曲状态;100 s 后对传感器进行弯曲,弯曲角度约为120°,100—200 s 传感器处于弯曲状态;200—300 s 传感器恢复初始的平整状态。

整个测试过程如图 4 所示,测试结果表明:弯曲 的初始阶段,电流无明显波动,弯曲时的传感器也表 现出稳定的电流输出,证明制备的传感器具有很好 的抗弯能力,可进行穿戴。







2.2 弯曲和压力作用下传感器对气体的响应

将制备的传感器固定于食指关节处,当食指处 于非弯曲状态时,通入100 ppm(1 ppm=10⁻⁶)的苯 气体进行气体的响应测试,响应率为4.26%。接着 将食指弯曲120°,再次通入苯气体,得到气体响应率 为3.67%,相比弯曲前响应率稍有降低,但是,传感 器仍具备较快的响应-恢复能力及较短恢复时间,如 图5所示,证明了制备的传感器在弯曲时仍具有很 好的气体传感性能;接着研究了压力对传感器的影 响,对经过汽车碾压前后的传感器进行了气体响应 测试,气体仍为100 ppm的苯气体,如图6所示。从 图可以看出,碾压前后气体的响应率基本无变化,约 为4.02%左右,表现出了较快的响应-恢复能力,因 此,可判断外力基本不会对传感器造成影响。









图 6 传感器在压力作用下对苯气体的响应 Fig. 6 Response of sensors to benzene gas under pressure

2.3 传感器对不同浓度气体的响应

针对传感器响应进行分析,设置合适的环境条件,即70%的湿度、常温,然后在气室内添加苯气(0.01 mg/m³),实验过程中逐步提高极间电圧,并对其 电压/电流响应进行观测和记录,为了保证检测结果 的准确性,需要检测5次并计算均值,由此得到最终 的响应结果。基于上述方式可以得到苯、甲苯的响 应,然后绘制对应的变化曲线,如图7所示。





根据图中所示的曲线可知,在图 7(a)中,微纳传 感器对C1−C88种不同浓度(浓度为0.01− 0.30 mg/m³)的苯气体具有一定的分辨能力,200-240 V极间电压下不同浓度苯气体的响应曲线部分 交叠在一起,不同浓度气体能够得到大致区分。 250-325 V极间电压下,C3-C6 这 4 个浓度气体难 以区分。图 7(b)显示微纳传感器对 8 个浓度梯度甲 苯气体的响应曲线。可以观察出多数浓度的气体可 以得到区分,而约3个浓度的甲苯响应难以区分。 基于以上分析可知,在苯分子结构内的各个键角是 相同的,均等于120°,所以其结构保持了较高的稳定 性,甲苯也存在类似的特性,但是它们进行电离的难 度较高,所以也存在3个难以区分的浓度。为了有 效地解决上述问题,将碳纳米管置于传感器电极中, 使得被测气体保持可逆电离,然后对其电流信号进 行记录,继而可以提高对于浓度分辨的效果。

3 对气体的实验检测

3.1 气体浓度检测结果

将测量得到的苯和甲苯响应信号输入到非线性

系统中进行分析处理。最终得到的结果如图8 所示。



Fig. 8 Gas sensor test result curve

图 8(a)代表 SNR 检测的结果,根据图中的曲线 可知,8个浓度的苯气体响应曲线具有一定的相似 性。总体来看,在噪声变强的过程中,SNR 曲线先降 低,然后急剧增加、缓慢降低并最终基本保持不变。 另外,在噪声强度一定的条件下,各个浓度的 SNR 也 不同,二者表现为正相关关系。SNR 极大值处于 [-60,-51]之间。图 8(b)代表研究中得到的苯浓 度检测模型,得到的拟合系数为 R = 0.98,由此可以 认为达到了较好的拟合效果。

concentration =
$$\frac{Eigen + 58.31}{21.39} (R = 0.98)$$
.
(3)

图 8(c)代表甲苯检测的结果,根据图中曲线变 化可知相对于苯检测曲线呈现出一定的差异性,其 峰值有两个,分别是在 134、150 的噪声强度下,据此 可以认为两种气体在可逆非自持放电特性上存在一 定的差异性。经过分析,在此次研究中, SNR 为 100 时进行模型构建,由此得到的结果如图 8(d)所示,此 时得到 R = 0.99,说明该模型可以达到较好的拟合 效果。

concentration =
$$\frac{Eigen + 61.05}{15.19} (R = 0.99)_{\circ}$$
 (4)

因此基于式(3)、(4)即可对两种气体的浓度进 行计算。该方法不仅可以对气体的类型进行确定, 而且可以高效检测气体的浓度大小。为了验证气体 传感器在检测气体浓度时具有较高的精度,选取气 体苯浓度从 0.4—1.1 mg/m³ 等 7 个浓度梯度的苯 气体,测量结果如图 9 所示。从图上能看出:测量值 和真实值比较接近。为了证明制作的气体传感器具 有良好重复性,1 h之内进行 30 次的重复检测,然后 取平均值,检测结果如图 9 所示,可以看出:1 h 内检 测的平均值与真实值也比较接近,具有良好的可重 复性。



基于此次研究验证了采用非线性信号分析技术

的有效性,便于定量化检测气体类型及浓度大小。 相对于其他的放大而言,在本研究中设计的气体传 感器具备了一定的优势,体现在检测效率以及精度 等方面,因此适合于应用到苯等有害气体的检测中。

3.2 现场检测结果

进一步通过现场测试的方式对传感器的实用性 进行检测分析,在 GB/T 18883-2002 中对于苯、甲苯 阈值做出了明确的规定,二者的限值分别是 0.11 mg/m³、0.2 mg/m³,在实验过程中基于该标准 进行了检测分析。需要先设置合适的环境条件,分 别是常压、24 ℃、72%湿度,具体包括5 个浓度大小 的气体,各个气体总计测量5次,然后计算均值作为 最终的检测结果,以此降低偶然因素的影响,保证检 测结果的准确性。最终得到的结果如表2 所示。

表 2 现场检测结果 Tab. 2 On site inspection results

Gas type Concer /(mg	Concentration	Maximum SNR					
	$/(mg/m^3)$	1st	2nd	3rd	4th	5th	Average
$C_6 H_6$	0.15	-55.988	-56.012	-56.104	-55.966	-56.519	-56.1178
C_7H_8	0.25	-57.323	-57.015	-56.199	-56.991	-57.438	-56.9932
$C_6 H_6$	0.09	-53.623	-53.198	-53.267	-53.409	-53.557	-53.4108
C_7H_8	0.17	-57.719	-58.470	-58.401	-58.209	-57.901	-58.140
$C_6 H_6$	0.28	-49.571	-49.671	-49.391	-49.309	-49.911	-49.5706

此次研究中设计的检测方法效率较高,易于实施和操作,重复性良好,可以满足检测精度的要求; 另外成本较小,不需要频繁进行校正。经过测试发现,处于常温、常压、72%湿度的条件下,保存 210 天仍然保持了较高的稳定性。

4 结 论

本文设计了一种新型苯类气体检测技术,在此 技术中利用了微纳电离型传感器,针对该器件的应 用效果进行了测试分析,展现了较强的抗弯能力及 较快的响应-恢复能力。接着对多个浓度的苯、甲苯 气体开展了测试,设置常温、常压以及75%湿度的条 件,基于特征噪声强度识别气体的浓度,构建了对应 的识别模型。基于 SNR 曲线极大值峰的位置成功 识别到气体的类型,并对两种气体的浓度进行了检 测,得到了较为准确的检测结果,验证了设计方法的 有效性。总体来看,本文设计的检测方法效率较高, 易于实施和操作,重复性良好,无须频繁进行校正, 使用的成本较低,可以满足检测精度以及效率的要 求,因此适合于应用到苯以及甲苯气体的检测中,具 备了一定的实用价值。

参考文献:

[1] MITRI S, FONSECA A S, OTERO U B, et al. Metabolic polymorphisms and clinical findings related to benzene poisoning detected in exposed brazilian gas-station workers[J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2015, 12(7): 8434-8447.

- [2] TANG A Y,LI X,LI M X,et al. Detection of monoaromatic hydrocarbons gas with chemi-resistance sensor based on gold nanoparticles[J]. Instrument Technique and Sensor, 2022(1):11-18.
 唐媛尧,李鑫,李明虓,等.基于金纳米颗粒的化学电阻 传感器检测苯类气体[J].仪表技术与传感器,2022(1): 11-18.
- [3] GUAN H X, CHEN J, QI X. A measurement system for harmful gases based on a high sensitivity electrochemical sensor[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science),2020,47(2):107-114.
 管海翔,陈娟,祁欣.基于高灵敏度电化学传感器的有 害气体检测系统设计[J].北京化工大学学报(自然科 学版),2020,47(2):107-114.
- [4] LI B M, WU H C, GAO C, et al. Third order nonlinear optical properties of a soluble poly(2, 5 dihexyloxy) phenylene vinylene[J]. Journal of Optoelectronics Laser,2005,16(7):809-811.
 李宝铭,吴洪才,高潮,等.可溶性聚(2,5-二己氧基)对 苯乙炔三阶非线性光学特性[J].光电子•激光,2005,16(7):809-811.
- [5] ZHANG B F, CONG Y, ZHU J C, et al. Integrated design of mobile toxic gas detection terminal based on µC/OS-II
 [J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2022, 41
 (4):77-80.

张宝峰,从宇,朱均超,等.基于 µC/OS-Ⅱ的移动式有毒 气体检测终端集成化设计[J].传感器与微系统,2022, 41(4):77-80.

[6] ZHOU K W, YANG H W, GU C X, et al. A gaseous genzene and trimethylamine sensor based on cross sensitivity on nano- $Zr_3 Y_2 O_9 [J]$. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(6): 805-810.

周考文,杨宏伟,谷春秀,等.基于纳米 Zr₃Y₂O₉ 交叉 敏感的苯和三甲胺传感器[J].分析化学,2014,42(6): 805-810.

- [7] LIHF,FENGF. Detection of harmful gases using photoacoustic spectroscopy and sensor networks[J]. Computer Simulation, 2022, 39(5):461-464.
 栗慧峰,冯锋.光声光谱技术和传感器网络下有害气体 探测[J]. 计算机仿真, 2022, 39(5):461-464.
- [8] ZHOU Z, YU J J, HUANG Z X, et al. Source determination for indoor toluene and xylene pollution by portable timeof-light mass spectrometer[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(5):783-787.
 周振,喻佳俊,黄正旭,等.便携式飞行时间质谱仪用于

室内甲苯、二甲苯污染快速溯源分析[J].分析化学, 2015,43(5):783-787.

[9] WANG L, XIONG Q, GUO C H, et al. Ultraviolet spectroscopy combined with chemometrics for simultaneous quantitative determination of 2,4,6-trinitrotoluene and its degraded products in environmental water sample[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45(5): 754-761.

王露,熊庆,郭彩红,等.紫外光谱法结合化学计量学用 于环境水样中2,4,6一三硝基甲苯及其分解物的同时 测定[J].分析化学,2017,45(5):754-761.

- [10] MIRZAEI A,KIM J H,KIM H W, et al. Resistive-based gas sensors for detection of benzene, toluene and xylene (BTX) gases:a review[J]. Journal of Materials Chemistry C,2018,6(16):4342-4370
- [11] MAO X H. Research on the detection technology of toxic and harmful gases based on array sensors[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University,2019.
 毛熙皓.基于阵列传感器对有毒有害气体的检测技术研究[D].成都:西南石油大学,2019.
- [12] HORSTKOTTE B, SOLICH P. Lab-In-Syringe automation of stirring-as-sisted room-temperature headspace extraction coupled online to gas chromatography with flame ionization detection for determi-nation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in surface waters [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1555:1-9.

 [13] LI M J. Research of rapid warning and recognition method for hazardous gases based on sensor array[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2021, 34 (8): 1069-1074.
 李明骏.基于传感器阵列的危害气体快速预警与识别

字明级. 苯丁化您舔吽列的厄苦气体快速顶害与原剂 方法研发[J].传感技术学报,2021,34(8):1069-1074.

- [14] LI Y K. Research on data fusion for toxic and harmful gas detection based on sensor arrays[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2020.
 李永科.基于传感器阵列的有毒有害气体检测的数据融合研究[D].成都:成都理工大学, 2020.
- [15] ZHANG D, JIANG C, ZHOU X. Fabrication of Pd-decorated TiO₂ /MoS₂ ternary nanocomposite for enhanced benzene gas sensing performance at room temperature[J]. Talanta, 2018, 182; 324-332.
- [16] WANG X H, ZHANG W Q, JIN Q H, et al. Research on detection of harmful mixture gas based on MOS sensor array[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2021, 40(6):24-26.

王萧行,张卫强,金庆辉,等.基于 MOS 传感器阵列对有 害混合气体的检测研究[J].传感器与微系统,2021,40 (6):24-26.

- [17] RIDGWAY H F, MOHAN B, CUI X, et al. Molecular dynamics simulation of gas-phase ozone reactions with sabinene and benzene[J]. Journal of Molecular Graphics & Modelling, 2017, 74:241-250.
- [18] HU G.NICOLIS G.NICOLIS C. Periodically forced fokkerplanck equation and stochastic resonance [J]. Physical Review A.1990,42(4):2030-2041.
- [19] ZHENG H N, CHEN Z Z, SHI P Y, et al. Study of toxic gases detection based on miniaturized sensor[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2019, 32(4):514-519.
 郑豪男,陈珍珍,施佩影,等.基于微纳传感器的有毒有 害气体检测方法研究[J]. 传感技术学报, 2019, 32(4):514-519.

作者简介:

陈慧丽 (1983-),女,硕士,副教授,研究方向为仪器仪表、智能控制.