



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101368927 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 19

(21) 申请号 200810196517. 7

(22) 申请日 2008. 09. 08

(73) 专利权人 无锡尚沃生物科技有限公司  
地址 214028 江苏省无锡市新区长江路 34  
号地块科技园一区 405-1 室

(72) 发明人 韩杰 沈立军

(51) Int. Cl.  
G01N 27/26 (2006. 01)

(56) 对比文件  
US 4384925 A, 1983. 05. 24, 全文.  
US 4829809 A, 1989. 06. 16, 全文.  
CN 2910342 Y, 2007. 06. 13, 全文.  
US 2006/0266097 A1, 2006. 11. 30, 全文.  
JP 2007-132701 A, 2007. 05. 31, 全文.

审查员 黄斌

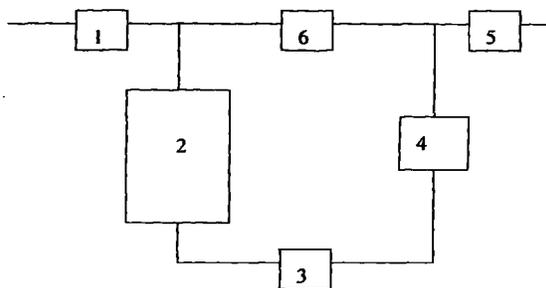
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

## (54) 发明名称

自标定气体传感器

## (57) 摘要

本发明揭示了一种可实现自校准的气体传感器,其特征由阀门、气泵及电流型电化学传感器构成稳态电流测量气路,并由相同的阀门、气泵、电流型电化学传感器与样品室等构成库仑分析气路。这两个气路可通过阀门控制实现测量与分析功能的切换。该传感器结构可用于气体浓度的测量,也可用于灵敏度自校准而无需浓度已知的标准气体进行外部的标定。



1. 一种自标定气体传感器,包括阀门、气泵、气敏元件、样品室,其特征在于:所述阀门为电磁控制阀,所述气泵为稳流循环气泵,所述气敏元件为电流型电化学传感器;所述样品室用来存放气体样品;所述阀门、气泵与气敏元件构成稳态测量气路,用于浓度测量;所述阀门、气泵、气敏元件与样品室构成标定循环气路,用于自标定;

所述稳态测量气路用于浓度测量时,气泵以恒定流速将分析气体从传感器外抽入,部分气体存放在所述样品室中,其余气体经出口排放;

所述标定循环气路进行自标定时,气泵以恒定流速将样品室中气体送到所述气敏元件进行电解后回到样品室,反复该过程直至完全电解,并记录响应电流随时间变化关系,依此计算气体浓度。

2. 如权利要求1所述的自标定气体传感器,其特征在于:所述样品室体积应占循环气路总体积的99%以上。

## 自标定气体传感器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及气体传感器领域,更具体地说,涉及具有自标定功能或无需标定的气体传感器。

### 背景技术

[0002] 为保证气体检测仪的可靠性与精度,所使用的气体传感器在出厂与使用过程中均需要标定,利用浓度已知的钢瓶配气标定灵敏度以及零点设定。用户可以根据厂商建议的方法与程序自己标定,也可以将仪器返回厂商或指定的维修代理商进行标定。标定的频繁与专业要求为厂商和用户带来了诸多不便并且增加了运营与使用成本。因此,气体传感器的标定一直是厂商与用户最为关注的问题。

[0003] 目前解决这一问题的努力主要是提供安全、方便与可靠的便携式自动标测定仪。例如,专利号为 1221804C 的中国专利公布了这样一种仪器,将小型配气钢瓶与流量控制器等集中在一起形成一个与气体检测仪或传感器配套的便携式装置,用户可以用此随时进行标定。此外,美国专利申请 USA2554153 也公布了一种自动气体传感器标定设备,用两个浓度的配气钢瓶对传感器进行标定。美国专利 US4829809 描述了一个利用整体电解进行外部标定而无需已知浓度配气的方法。该发明将需要标定的电化学传感器置于已知体积的腔体中,通过传感器电流随时间变化曲线求解传感器灵敏度及气体浓度。然而该方法仍然属于外部标定的方法,标定使用的气体依然是模拟气体,而非实际检测的气体。

[0004] 目前所有的努力只是将试验室标定方法小型化与自动化。除了仍然需要外部频繁的专业标定外,由于标定条件(载气、温度、压力、气流状态、湿度等)通常并不能完全反映或模拟气体传感器实际的使用条件,因此还存在这种标定能否保证检测的可靠性和精度的问题。

[0005] 本发明的一个重要特征是一种传感器本身在实际检测条件下由含有被测气体的样品气体进行的自标定,而非外部的、模拟条件下的标定。因此不存在模拟条件与实测条件之间的误差。本发明不仅省去了标定为厂商和用户带来的运营与使用成本,而且提高了传感器使用的可靠性。

### 发明内容

[0006] 本发明针对目前技术包括上述发明的不足开发了一种无需外部标定的自标定气体传感器。

[0007] 本发明是一种传感器本身在实际检测条件下由含有被测气体的样品气体进行的自标定。作为一个后面列举的具体实施方式与应用实例,该自标定的依据是电化学分析中的库仑分析原理。

[0008] 控制电位电解是电化学分析中一个常用的分析方法,针对气体分析,如被测气体的电解效率为 100%,则对一个固定体系中的活性组分进行电解时满足 Faraday 定律。

[0009]  $Q = \int I dt = nFNo$  (1)

[0010] 式中  $N_0$  为体系中活性组分的总量,  $Q$  为总消耗电量,  $F$  为法拉第常数,  $I$  为电解电流,  $t$  为时间。

[0011] 由于电流  $I$  与时间  $t$  都能精确测定, 如果体系体积确定, 则可通过  $Q$  直接求取活性组分浓度。

[0012] 对特定条件的反应体系, 如果在任意时刻活性组分在电化学传感器电极上的反应电流与本体浓度成正比 (一级反应或传质控制的反应可满足该条件, 对大部分电化学气体传感器适用), 则该传感器对气体样品的响应电流满足以下关系:

$$[0013] \quad I(t) = I(0) \text{EXP}(-pt) = nFkC_0(t) \quad (2)$$

[0014] 式中  $I(0)$  为初始电流,  $p, k$  为常数

[0015] 因此控制电势整体电解过程中其浓度和电流随时间按指数衰减, 且最终达到背景电流水平。

[0016] 由 (2) 式可以得到:

$$[0017] \quad \ln(I(t)) = \ln(I(0)) - kt \quad (3)$$

[0018] 以  $\ln(I(t))$  对  $t$  作图的方法或回归分析的方法可以求出截距  $\ln(I(0))$  与斜率  $k$ 。

[0019] 由 (1) 的积分可以得到:

$$[0020] \quad Q = \int I dt = \int I(t) \text{EXP}(-pt) dt = I(0) * /2.303k * (1 - 10^{-k}) \quad (4)$$

[0021] 当  $t$  足够大时,

$$[0022] \quad Q = I(0) * /2.303k \quad (5)$$

[0023] 因而可以确定浓度

$$[0024] \quad C(0) = N/V = Q/nFV = I(0)/2.303knFV \quad (6)$$

[0025] 因此, 如果能在气体传感器测量气路中增设一个包括该传感器的循环电解气路, 就能够应用上述分析结果确定气体样品的未知浓度, 实现无需标定的检测或无需外部进行的自标定。为此, 本发明在气体传感器由气敏元件与取样装置构成的稳态检测气路的基础上提供了一个由该气敏元件、气泵与样品室等构成的自标定用循环标定气路, 并由控制阀进行检测与标定的切换, 实现了利用同一传感器与同一种气体进行检测与标定的两个功能。

[0026] 相比于目前所有气体检测仪必需经常进行的外部标定, 本发明的优势极为突出, 不仅省去了外部标定所需的全部投资和维护费用, 而且避免了外部标定存在的安全隐患与其它诸多不便的因素, 更为突出的是, 本发明的标定不是通过外部的模拟条件而是实际检测条件所实现, 因此保证了检测的可靠性。

[0027] 本发明的上述的以及其它的特征、性质和优势将通过下面结合附图、具体实施说明以及实施例的描述而变得更加明显

## 附图说明

[0028] 将参照附图结合在下面的具体实施说明、实施例与权利要求更加详细地描述本发明。在附图中, 相同的附图标记始终表示相同的特征, 其中:

[0029] 图 1 是本发明的自标定气体传感器结构图;

[0030] 图 2 是本发明的自标定气体传感器的标定曲线图;

[0031] 图 3 是本发明传感器模块气路的另一种组合方式。

## 具体实施方式

[0032] 图 1 是本发明的自标定气体传感器模块的结构图。该传感器模块包括气体样品进气阀 1、样品室 2、气泵 3、传感器 4、出气阀 5 与阀门 6。

[0033] 首先将载有被测气体的气体样品从进口 1 按 12345 构成的稳态检测气路进行排空。该气路通常用于检测。当需要标定时,该过程的目的是置换或清除气路中原来存在的气体,同时测量该浓度下气体传感器的稳态电流响应值  $I_c$ 。获得稳定响应值后,关闭进口气口阀门 1 与 5 的同时开通阀门 6,进行循环标定过程。此时气体样品的体积为气路的空间体积。

[0034] 标定通过气泵驱动的气体循环过程按 23462 构成的标定循环气路进行,反复循环直至检测电流衰减到初始值的 10% 或更低。由此获得图 2 表明的检测电流与时间的曲线。然后通过上述公式 (3), (5), (6) 求出气体样品浓度  $C(0)$ , 再通过  $I_c/C(0)$  校准传感器灵敏度。

[0035] 必须指出的是,本发明的核心是由气敏元件、气泵、样品室和控制阀等构成的循环标定气路。除了图 1 表明的一种结构例子外,这些部件也可以按其它排列方式组合成其它结构。

[0036] 例如,将图 1 中出气阀 5 安排在样品室之后(图 3)。测量时先将样品室内的气体置换干净(可以用泵或外源直接供气,如呼气等),然后阀门 1 与 5 被关闭,同时打开阀门 6 形成循环分析气路,对样品室的气体进行电解分析。

[0037] 对图 1 的应用,希望样品室内气体在气泵 3 的推动下可形成活塞流,这样样品室内气体能得到快速完全地更新。对图 3 的应用,样品室的管径可以较粗,只要保证在采样流速(相对高流速)下样品室内气体能得到快速完全更新即可。

[0038] 作为本发明的另一种结构,样品室也可采用类似注射器的移动活塞或采样气袋的方式,首先先将气袋或注射器排空,然后注入分析气体进行分析。

[0039] 作为本发明的另一种结构,样品室可以是一个封闭的容器,里面先充满干净的空气,分析时将固定体积的气体注入其中即可。

[0040] 同样的原理与方法也可用于其它反应类型的气敏元件,例如氧化物半导体与催化燃烧性气敏元件。这类气敏元件可以采用本发明的循环标定气路,使被测气体完全消耗,并按照反应的质量作用定律确定消耗的量,确定被测气体的浓度,进行自标定。

[0041] 而所有这些均是本发明保护的内容。

[0042] 应用实施例一

[0043] 本例用来说明本发明如何用来校准未知灵敏度的硫化氢气体传感器而无需专业的外部标定。该传感器的灵敏度由于使用环境中的湿度与其它干扰气体的影响出现漂移,用于口腔病的呼气检测时,由于较高的灵敏度与精度的要求而必须进行非常频繁的灵敏度标定,而用于要求不是很高的工业与环境气体检测时,通常标定相对而言不是非常频繁。通常需要送回厂商或用户自己按照厂商提供的配气钢品和方法进行外部标定。

[0044] 本实施例测试装置如图 1。为便于实验验证,实验时先将 30ppm 的硫化氢标准配气由泵 3 按 12345 抽入气路中进行测量直到获得稳态电流  $I_c$ (本实施例为 24.2 $\mu$ A),随后关闭阀门 1,5,同时打开气泵及阀门 6 实施循环电解,获得电流衰减曲线后,由样品室体积

(5. 2ml) 求得样品气浓度为 30. 1ppm, 进而可计算该传感器灵敏度为 0. 80uA/ppm。该自标定数值与配气浓度的误差仅为 0. 33%, 在传感器的检测误差之内。

[0045] 应用实施例二

[0046] 本例用来说明本发明如何用来自标定呼气一氧化氮传感器。呼气一氧化氮作为气道炎症的标志物可以用来诊断与跟踪监护哮喘等呼吸病。欧美国家还制定了标准鼓励和推荐这种无侵入性诊断技术, 对检测精度与下限的要求不得高于 5ppb。对于如此之低的浓度检测, 气体传感器的灵敏度受检测环境湿度与其它干扰气体的影响而快速与显著的漂移。必须进行相比于高浓度检测更为频繁与专业的标定。

[0047] 例如, 专利 US20040082872 通过严格控制样品气温度 (22 度) 与湿度 (70%) 以及气敏元件的温度 (22 度) 实现了呼出气体的高灵敏度检测分析, 并一定程度的减少了由湿度与湿度引起的灵敏度漂移。但传感器多次使用后由于其它干扰气体的影响以及检测电极本身的老化或失活仍会出现灵敏度快速显著的漂移, 必须更换传感器或对该传感器进行定期, 例如每使用 7 天或一定的次数由专业人员按厂商提供的方法外部标定一次。

[0048] 如果利用本发明, 则无需如此繁琐的用户的外部标定, 所有标定可以由检测仪本身内部进行。本实施例测试装置参见图 3。测量时用标准气体配置 40ppb 的 NO 气体, 将其通入样品室 2 并完全置换其内部气体后, 关闭阀门 1 与 5, 同时打开气泵及阀门 6 实施循环电解, 由样品室体积 (136m<sup>3</sup>) 及传感器电流衰减曲线可求得一氧化氮的浓度。本实施例进行了三次验证, 自标定获得的浓度分别为 41. 5, 41. 7 及 41. 5ppb。这些标定值与配气浓度 40ppb 的偏差完全在传感器的精度之内, 表明了本发明自标定方法的可靠性。

[0049] 上述实施例是提供给熟悉本领域内的人员来实现或使用本发明的, 熟悉本领域的人员可在不脱离本发明的发明思想的情况下, 对上述实施例做出种种修改或变化, 因而本发明的保护范围并不被上述实施例所限, 而应该是符合权利要求书提到的创新性特征的最大范围。

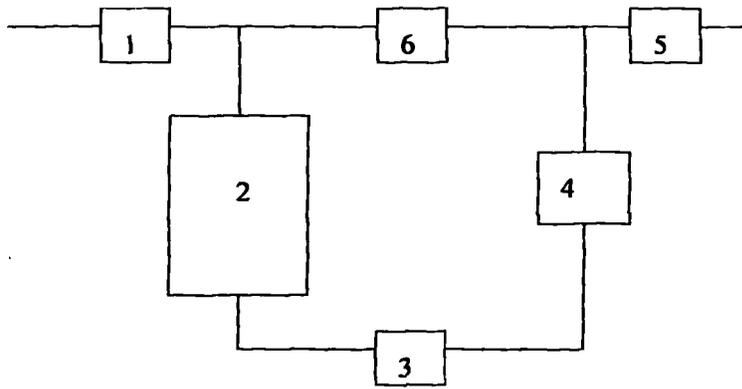


图 1

带格式的: 字体: 四号

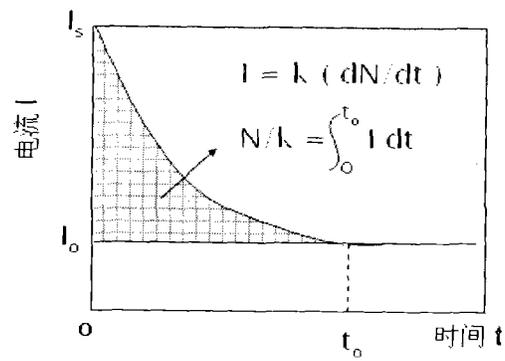


图 2

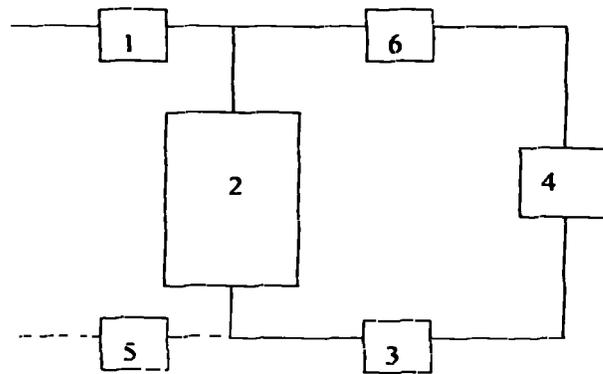


图 3