(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115769072 B
(45)授权公告日 2025.05.16

(21)申请号 202180044106.X
(22)申请日 2021.05.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115769072 A
(43)申请公布日 2023.03.07
(30)优先权数据
102020116660.5 2020.06.24 DE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2021/063924 2021.05.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/259581 DE 2021.12.30

(73)专利权人 英福康有限责任公司
地址 德国科隆
(72)发明人 西尔维奥·德克尔
(74)专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理有限公司 44414
专利代理师 刘聪

(51)Int.Cl.
G01N 33/00(2006.01)
(56)对比文件
US 2005090018 A1,2005.04.28
US 2006120920 A1,2006.06.08
审查员 吴菲

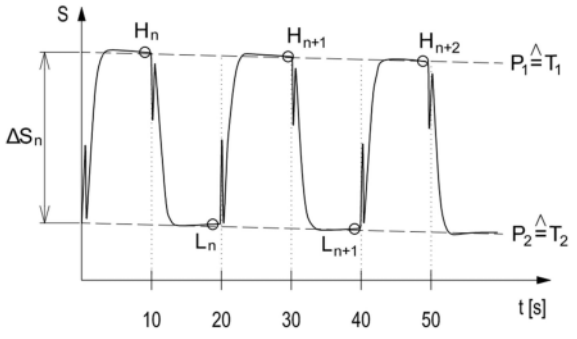
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

使用气体选择膜进行随温度变化的气体检测的方法

(57)摘要

一种使用气体选择膜(12)、温度装置(14)和检测器(20)检测气体的方法,温度装置(14)被设置为改变该膜(12)的温度,检测器(20)被设置为基于通过该膜(12)的气体量获取测量信号(S),其特征在于,包括如下步骤:-使用温度装置(14)改变膜(12)的温度,-在膜温度采用第一温度值(T_1)的时刻(t),使用检测器(20)获取至少一个第一测量值(H_n,H_{n+1},H_{n+2}),-在膜温度采用不同于第一温度值的第二温度值(T_2)的时刻,使用检测器(20)获取至少一个第二测量值(L_n,L_{n+1}),-计算这两个测量值之间的差值,并且-使用该差值来评估是否存在待测气体。



CN 115769072 B

1.一种使用气体选择膜(12)、温度装置(14)和检测器(20)检测气体的方法,所述温度装置(14)被设置为来改变所述气体选择膜(12)的膜温度,所述检测器(20)被设置为基于通过所述气体选择膜(12)的气体量检测测量信号,

其特征在于,包括以下步骤:

-使用所述温度装置(14)改变所述气体选择膜(12)的膜温度;

-在所述膜温度采用第一温度值(T_1)的时刻(t),使用所述检测器(20)获取至少一个第一测量值(H_n,H_{n+1},H_{n+2});

-在所述膜温度采用不同于所述第一温度值(T_1)的第二温度值(T_2)的时刻(t),使用所述检测器(20)获取至少一个第二测量值(L_n,L_{n+1});

-计算所述至少一个第一测量值(H_n,H_{n+1},H_{n+2})与所述至少一个第二测量值(L_n,L_{n+1})之间的差值;并且

-使用所述差值来评估是否存在待测气体,其中,所述气体选择膜对所述待测气体具有随温度变化的渗透率,并且其中所述气体选择膜对所述待测气体在所述第一温度值处的渗透率不同于在所述第二温度值处的渗透率。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,周期性地改变所述膜温度,使所述膜温度在周期性地重复出现的区间(n,n+1)内交替采用所述第一温度值(T_1)和所述第二温度值(T_2),其中在至少两个不同的区间(n,n+1)内获得各温度处的测量值(H_n,L_n,H_{n+1},L_{n+1})。

3.根据权利要求2所述的方法,其特征在于,计算至少两个不同区间(n,n+1)的第一测量值(H_n,H_{n+1})的平均值与两个第一测量值(H_n,H_{n+1})之间的第二测量值(L_n)之间的差值。

4.根据权利要求2所述的方法,其特征在于,计算至少两个不同区间(n,n+1)的第二测量值(L_n,L_{n+1})的平均值和两个第二测量值(L_n,L_{n+1})之间的第一测量值(H_{n+1})之间的差值。

5.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,改变温度是通过测量和控制温度来实现的,其中控制温度是在大于零的所述第一温度值(T_1)和所述第二温度值(T_2)之间进行的。

6.根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述膜温度交替采用所述第一温度值(T_1)和所述第二温度值(T_2)的周期为至少2秒。

7.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述膜温度的所述第一温度值(T_1)和所述第二温度值(T_2)之间的差值在2-10K之间。

8.根据权利要求2所述的方法,其特征在于,在为所述温度装置(14)设定新的温度值后,仅在2-5秒后,获取在每个区间内测量信号(S)的所述第一测量值(T_1)和所述第二测量值(T_2)。

9.根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述温度装置(14)为加热装置,其中所述膜温度的所述第一温度值(T_1)高于所述气体选择膜(12)的环境温度。

10.根据权利要求9所述的方法,其特征在于,在设置所述膜温度的新温度值之前,所述加热装置(14)被停用,其中所述第一温度值(T_1)和所述第二温度值(T_2)均高于所述环境温度。

11.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,不使用泵在所述气体选择膜(12)上游的气体压力和所述气体选择膜(12)下游的气体压力之间产生压差。

12.根据权利要求1-11中任一所述的方法,其特征在于,所述方法用于检测建筑物室内的气体。

13.根据权利要求1-11中任一所述的方法,其特征在于,所述检测器(20)是气体测量装置或压力测量装置。

14.根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述膜温度交替采用所述第一温度值(T_1)和所述第二温度值(T_2)的周期在5-15秒。

15.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述膜温度的所述第一温度值(T_1)和所述第二温度值(T_2)之间的差值在3-6K之间。

使用气体选择膜进行随温度变化的气体检测的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用气体选择膜进行气体检测的方法,该膜对特定气体的渗透率取决于温度。

背景技术

[0002] 针对使用这种气体选择膜进行气体检测,已知的是将膜温度设置为使膜对待测气体类型的气体渗透率为最大时的温度值。为此,当气体渗透率是在高于室温的温度下达到最大时,通常会对膜进行加热。

[0003] 渗透过膜的气体量取决于膜的温度以及上游(即膜前面)和下游(即膜后面)的气体分压差。使用检测器对膜下游的待测气体的进行检测,该检测器可以是气体测量装置,如质谱仪,或测量气体总压的压力测量装置。如果膜对特定类型的气体具有高度选择性,那么对气体的总压力进行测量是有利的。

[0004] 在使用气体选择膜的温度依赖性气体检测中,气体的测量信号被偏移信号所叠加,该信号依赖于,例如,温度或气体传感器的使用年限。为了确定偏移信号,传感器上游的气体能够通过使用泵进行抽空来去除,以便在没有气体的真空环境中测量该偏移信号。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供一种使用气体选择膜检测气体的方法,其中减少了偏移信号对测量信号的影响。

[0006] 根据本发明的气体检测是使用气体选择膜来进行的,该气体选择膜对待测气体具有随温度变化的渗透率。温度装置被配置为改变该膜的温度。优选地,该温度装置为加热装置。然而,如果膜的渗透率在低于膜的环境温度时达到最大,那么冷却装置也是可以想象的。本发明还提供了检测器,该检测器被配置为检测依赖于通过膜的气体量的测量信号。检测器可以是气体测量装置,例如质谱仪,或压力测量装置,例如总压力测量装置。

[0007] 根据本发明的方法,使用温度装置改变膜的温度,以便按时间顺序将膜的温度依次调整到至少两个不同于零的值。在膜温度采用第一温度值的时刻,从检测器的测量信号中获得至少一个第一测量值。此后,在不同于第一时刻的第二时刻至少获得该测量信号的第二测量值,在第二时刻的膜温度采用与第一温度值不同的第二温度值。通过所获得的两个测量值计算出差值。根据计算出的差值信号,评估待测气体是否存在且已被测量。

[0008] 气体选择膜对待测气体在两个膜温度中的一个膜温度处的渗透率应高于在另一个膜温度处的渗透率。例如,在膜温度的第一温度值处的渗透率可比在第二温度值处的高。优选地,在第一温度值处渗透率最大。

[0009] 如果膜在第二膜温度处的渗透率比第一膜温度处低,则第二测量值中的偏移比例比第一测量值中的偏移比例要小。另一方面,在第一测量值中,由于渗透率增加,由待测气体引起的测量信号的比例较高。通过对差值的计算,偏移的比例会减少。

[0010] 优选地,定期改变膜温度以使膜温度在周期性重复出现的区间内依次交替采用两

个温度值,各温度处的测量值至少在两个不同的区间内被获取。因此,当膜温度采用第一温度值时,获取在连续区间的每个区间下的第一测量值。相应地,当膜温度采用第二温度值时,获取在连续区间的每个区间下的第二测量值。

[0011] 膜温度的变化可以通过在不同于零的两个温度值之间的控制来进行。温度控制可以通过使用温度测量装置测量膜温度和使用加热装置来加热膜,以控制膜的温度从较低的温度值到较高的温度值。

[0012] 在计算相继区间的两个测量值的差值时,可以计算并使用相继区间的每个区间下的测量值的平均值。例如,可以计算至少两个不同区间的第一测量值的平均值与这两个第一测量值之间的第二测量值的差值。作为一种选择,也可以计算至少两个不同区间的第二测量值的平均值和这两个第二测量值之间的第一测量值之间的差值。

[0013] 为了改变膜的温度,可以在温度装置上调整和改变影响膜温度的参数。该参数的改变以及由此产生的膜温度从一个温度值到下一个温度值的改变应该至少在2秒的周期,优选地,在其中大约5到15秒的范围内的周期,后发生。

[0014] 通过温度装置调整和改变的膜温度的不同温度值之间的差值应该在大约2K和10K之间,优选地,在大约3K和6K之间,这尤其适用于第一温度值和第二温度值之间的差值。在此优选地,温度装置设计为加热装置,至少其中膜温度的第一温度值要高于膜所在的环境的温度。在调整膜温度的随后的新温度值之前,可以关闭加热装置几秒钟,膜温度的第一温度设定值和第二温度设定值各自高于环境温度。有利地,在温度装置设定了新的温度值或改变了影响膜温度的参数后,仅在几秒钟后,优选地在大约2至5秒钟后,获取在每个相关区间下测量信号的测量值。

[0015] 在本发明的方法中,优选地,膜上游的气体压力和膜下游的气体压力之间的压差不使用泵来产生。本发明的方法尤其可用于检测建筑物室内的气体。

附图说明

[0016] 下面将结合图对本发明的一实施例进行详细说明。其中:

[0017] 图1是气体检测器的示意图;

[0018] 图2是测量信号的示意图;和

[0019] 图3是图1中温度装置和控制装置的示意图。

具体实施方式

[0020] 图1示意性示出了气体检测装置10,其包括具有随温度变化的渗透率的气体选择膜12。该膜12由温度装置14以具有布置在膜12上的加热元件的加热装置的形式来加热。该加热装置通过控制装置16进行控制。控制装置16是温度装置14的一部分。影响加热装置的输出进而影响膜12的加热效果的参数是通过控制装置16输入的。因此,可以通过控制装置16改变影响加热装置14和改变膜12的温度的参数。加热装置14安装在膜12上,通过加热装置14可使气体沿图1中箭头18的方向通过膜12。检测器20,以压力测量装置的形式,被布置在相对于按照图1中的箭头18的流动方向的下游,即在膜12的后面。渗透过膜12的气体到达检测器,并增加那里测量的压力。作为一种选择,检测器20也可以是气体检测器,例如,以质谱仪的形式。

[0021] 从图3中可以看出,温度装置14包括用于测量膜温度的温度传感器14a和用于加热膜12的膜加热装置14b。控制装置16包括温度预设装置16a和控制逻辑16b,该温度预设装置用于输入通过膜加热装置14b调节的膜温度,该控制逻辑16b根据由温度传感器14a测量的膜温度和通过温度预设装置16a预设的膜温度来控制膜加热装置14b的加热输出。

[0022] 检测器20与接收和评估检测器20的测量信号的评估装置22相连。利用评估装置22,获取由检测器20产生的测量信号的测量值,并计算出测量值之间的差值。

[0023] 在图2中,检测器20的测量信号S被绘制成与时间t(单位为秒)相关的函数。在t=0的时刻,通过控制装置16激活加热装置14,并预设第一参数P_1,其使加热装置14将膜12加热到比气体检测装置10所在环境中的室温高的第一膜温度T_1。例如,温度T_1可以是80℃。温度T_1是膜12对待测气体(在本实施例中是氦气)具有相对高的渗透率的温度。

[0024] 因此,测量信号S增加,例如以图2所示的测量电流的形式,在t为大约10秒的时刻增加到最大值,即为测得的第一测量值H_n。此后,通过控制装置16将加热装置14的参数从P_1改为P_2,这导致膜温度从值T_1下降到值T_2。第二膜温度T_2低于第一膜温度T_1,但仍高于气体检测设备10所在环境中的室温。尤其是膜12对待测气体在第二膜温度T_2处的渗透率低于其在T_1处的渗透率。

[0025] 因此,测量信号S从温度T_1的局部最大值下降到温度T_2的局部最小值,并在t为大约20秒的时刻被测得为第二测量值L_n。随后,通过控制装置16将参数从P_2改回P_1,并由此开始了另一周期的温度变化的定期重复。由此产生的第一区间在图2中被确定为n,从0延伸到t在20秒时刻。在t为20秒的时刻,开始下一周期性重复的温度切换的区间n+1。将控制装置16的参数从P_2改变到P_1,导致膜温度上升到第一膜温度T_1。在大约30秒的时刻,第二区间n+1的第一测量值被测得为H_{n+1},然后参数再次被改变为P_2,从而使膜温度被降低到T_2。由此产生的测量信号被测得为第二区间n+1的第二测量值L_{n+1}。然后,第二区间在40秒时结束同时第三区间n+2开始。

[0026] 测量信号的偏移量的线性漂移可以通过以下方式消除:

[0027] 第一测量值H_n、H_{n+1}、H_{n+2}…和各区间n、n+1、n+2…的第二测量值L_n、L_{n+1}…被评估装置22获取。评估装置22计算第一测量值和第二测量值之间的差值,其中,在本实施例中,从随后的区间n、n+1的第一测量值H_n、H_{n+1}计算出平均值$(H_n+H_{n+1})/2$,并从中减去在两个第一测量值H_n、H_{n+1}之间获取的第二测量值L_n。由此,区间n的差分信号ΔS_n,n是大于0的自然数,得到的结果为:

[0028] $\Delta S_n=(H_n+H_{n+1})/2-L_n$。

[0029] 作为替代方案,也可以设想使用两个连续区间n、n+1的第二测量值L_n、L_{n+1}进行均值计算,即$(L_n+L_{n+1})/2$,其中第一测量值用于计算在两个第二测量值L_n、L_{n+1}之间获得的第一测量值H_{n+1}。在此得到的的信号差值为:$\Delta S_n=H_{n+1}-(L_n+L_{n+1})/2$.

[0030] 总的来说,同样可以想象的是,第一测量值和第二测量值的平均值可以被计算出来,其中平均值的计算分别发生在两个或多个区间也是可能的。

[0031] 第二测量值L_n、L_{n+1}是在每个区间内获得的,在该时间段内,膜的温度已被设定为第二温度T_2,从而膜12的渗透率最小。因此,第二测量值L_n、L_{n+1}分别与偏移信号大致对应,该偏移信号不是由通过膜12的气体造成的。

[0032] 因为偏移信号对差分信号的影响已经减少,所以评估单元22基于差分信号ΔSn来

判断测量信号S是否来自于待测气体以及该气体的量。

[0033] 通过控制装置16和加热装置14对膜温度的控制是通过使用图中未示出的测量装置首先测量膜温度来实现的。根据温度测量结果,控制装置16使用加热装置14使膜12被加热,直到达到较高的、期望的温度值。

[0034] 因此,本发明是基于膜温度周期性变化的原则,以将偏移信号和由检测气体产生的有用信号区分开来。因此,在预先设定膜前后气体压力的分压差的情况下,通过膜的气体量被周期性地改变。两个温度水平T_1、T_2之间的测量信号差与分压差成正比,而与传感器的偏移无关。当测量信号差并因此对系统进行校准时,就能获得所需的有用信号而不受传感器的干扰偏移信号的影响。

[0035] 在本实施例中,两个温度水平T_1、T_2之间的差值只有5K。可以通过相邻的两个高温信号H_n+H_{n+1}的平均值和处于较低温度水平的中间信号Ln来获得两个温度水平之间的信号偏差ΔS。原则上,也可以通过对两个低温度水平的平均值和处于二者中间的高温度水平来获得该信号。通过这种方式,背景的线性漂移也被补偿了。这种漂移在图2中可以看到,信号振幅的断线从左到右呈负梯度下降。

[0036] 本发明的方法最好用于环境空气监测。在此,传感器不一定要快速反应。同样地,最终也不需要主动输送空气。

[0037] 膜温度T_1、T_2的变化是为了改变膜12的渗透率,从而改变气体检测装置10的传感器灵敏度。灵敏度的变化伴随着测量信号S的变化,在本例中是电流的变化,它与待测气体(氦气)的分压成正比。膜温度的变化是通过改变参数P_1、P_2实现的。在这里,参数被设定为尽可能低的值,以便产生在大气压下尽可能小的连续的传感器电流(测量信号S),这样就不会不必要地缩短传感器的使用寿命。在图2的本实施例中,参数P_1、P_2的改变每10秒发生一次,在参数P_1和P_2之间来回切换。在改变参数后,在下一次测量各自的测量值Hn、Ln之前,需要等待大约8秒的时间,以便等待控制加热所需的时间。

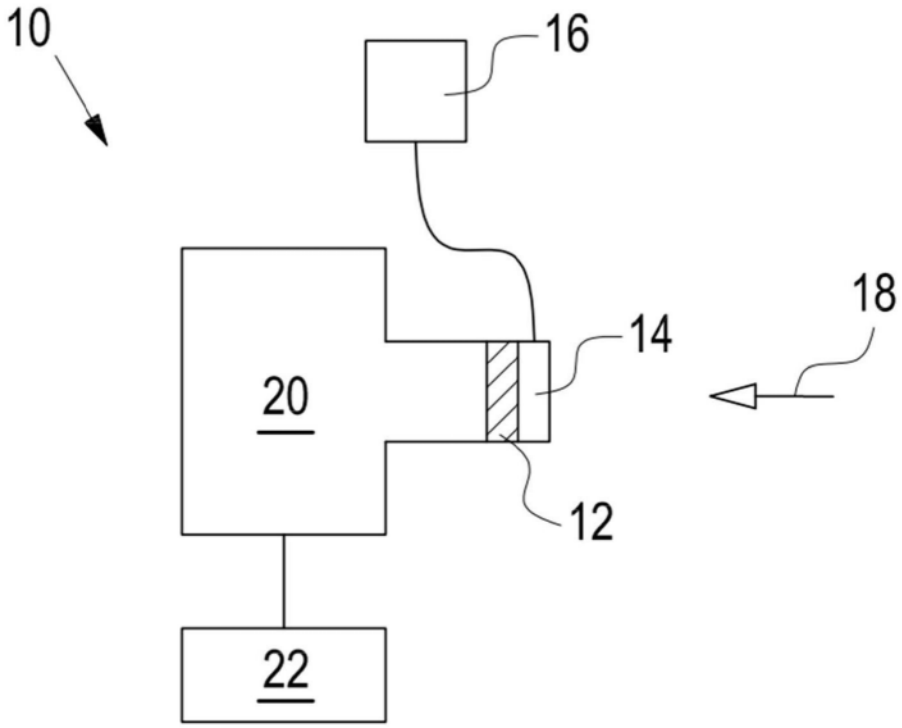

10
16
18
14
20
12
22

图1

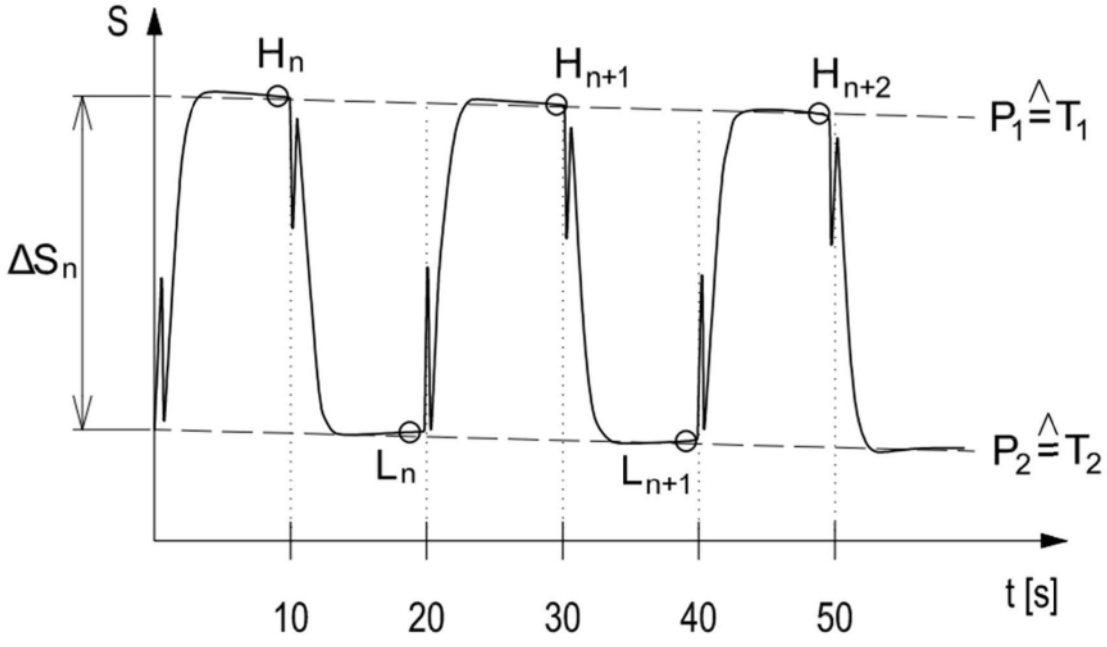

S
H_n
H_{n+1}
H_{n+2}
$P_1 \hat{=} T_1$
ΔS_n
L_n
L_{n+1}
$P_2 \hat{=} T_2$
t [s]
10
20
30
40
50

图2

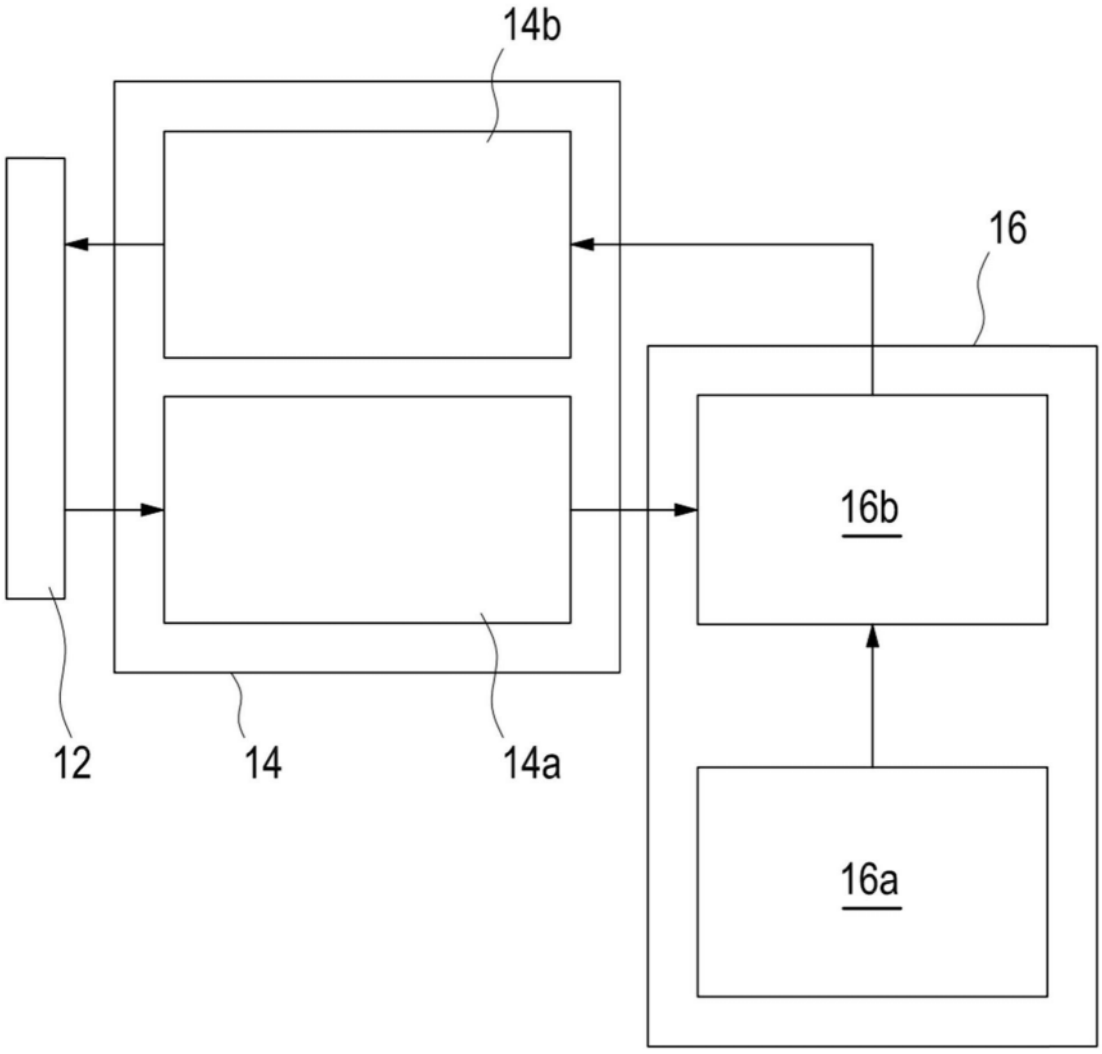


图3