



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101842721 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 04

(21) 申请号 200880111845. 0

G01N 27/64 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 10. 08

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 5915268 A, 1999. 06. 22, 全文.

11/874, 672 2007. 10. 18 US

CN 1712820 A, 2005. 12. 28, 说明书第 3 页第 1 行到第 4 页第 20 行、附图 1-6.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

CN 2879189 Y, 2007. 03. 14, 说明书第 4 页第 1 行到第 6 页第 15 行、附图 1-4.

2010. 04. 12

(86) PCT 国际申请的申请数据

王小兵等. 特殊核材料及放射性物质门式监测系统. 《核电子学与探测技术》. 2007, 第 27 卷 (第 4 期), 634-637.

PCT/EP2008/008507 2008. 10. 08

(87) PCT 国际申请的公布数据

审查员 潘聪

W02009/049811 EN 2009. 04. 23

(73) 专利权人 欧洲宇航防务集团德国有限责任公司

地址 德国奥托布伦市

(72) 发明人 格哈特·米勒

安德烈亚斯·赫尔维希

约翰·戈贝尔

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

代理人 徐申民

(51) Int. Cl.

G01V 8/00 (2006. 01)

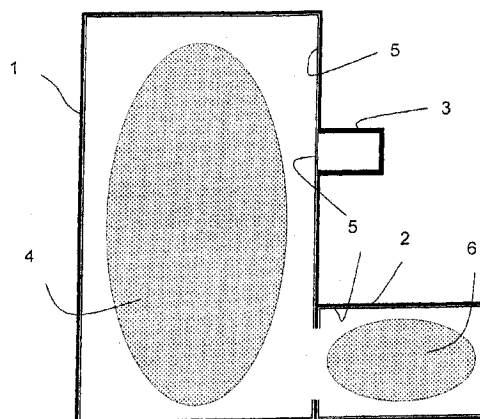
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

用于检测化学或生物物质的装置及用于清洁该装置的方法

(57) 摘要

一种用于检测化学或生物物质的装置 (1), 包括用于检测这些物质并用于提供关于这些物质定性和定量存在的信息的分析仪器 (2), 以及用于测定分析仪器 (2) 和 / 或此装置 (1) 污染度的污染传感器。



1. 一种用于检测化学或生物物质的装置 (1), 所述用于检测化学或生物物质的装置包括:

分析仪器 (2), 用于检测所述物质并提供关于所述物质定性或定量存在的信息;

以及污染传感器 (3), 用于测定所述分析仪器和所述装置的污染度, 其中, 所述污染传感器 (3) 具有具有水膜 (5) 的半导体表面;

所述水膜 (5) 的 pH 值是可测定的; 以及

所述物质可离解到所述水膜 (5) 中, 并且

其中污染传感器 (3) 将引发用于检测化学或生物物质的装置 (1) 中的清洁装置 (4), 和 / 或分析仪器 (2) 中的清洁装置 (6),

其中, 所述水膜 (5) 的 pH 值因所述离解而改变; 以及向污染传感器 (3) 的半导体表面的半导体内产生电荷转移, 使得污染传感器 (3) 形成 pH 传感器, 其作为阈值传感器运作。

2. 如权利要求 1 所述的用于检测化学或生物物质的装置 (1), 其特征在于, 所述用于检测化学或生物物质的装置进一步包括转换器, 用于测定向半导体内的电荷转移。

3. 如权利要求 1 所述的用于检测化学或生物物质的装置 (1), 其特征在于, 所述污染传感器 (3) 是 HD 传感器。

4. 如权利要求 3 所述的用于检测化学或生物物质的装置 (1), 其特征在于, 所述污染传感器 (3) 具有金刚石晶体, 所述金刚石晶体具有具有表面电导率的氢化表面。

5. 如权利要求 1 所述的用于检测化学或生物物质的装置 (1), 其特征在于, 所述用于检测化学或生物物质的装置 (1) 包括用于检测人和 / 或物体上的物质的安全门。

6. 一种清洁用于检测化学或生物物质的装置及被包含在其中的分析仪器的方法, 其具有测定分析仪器和所述装置污染度的污染传感器, 其特征在于: 借由污染传感器的测定来检测有必要清洁分析仪器和 / 或用于检测化学或生物物质的装置的时间点, 并将其作为信息提供; 而检测时间点的测定是通过 pH 值的改变进行的, 一旦污染传感器的输出信号超过阈值, 用于检测化学或生物物质的装置和分析仪器的内表面的清洁过程就分别被启动, 其中, 水膜的 pH 值因离解而改变; 以及向半导体内产生电荷转移, 使得污染传感器形成 pH 传感器, 其作为阈值传感器运作。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述清洁通过水膜的热解吸进行。

8. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述清洁通过表面再生进行; 并且包括电生成臭氧和计量添加的 H_2O_2 中的至少一种的氧化剂被用于表面再生。

9. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述清洁通过使用紫外线照射具有水膜的半导体表面来进行。

10. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述用于检测化学或生物物质的装置的内表面涂有 TiO_2 纳米晶; 所述用于检测化学或生物物质的装置和 / 或分析仪器的内表面的清洁通过光催化氧化进行。

用于检测化学或生物物质的装置及用于清洁该装置的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于检测化学或生物物质的装置,其具有分析仪器用于检测这些物质并用于提供关于这些物质定性或定量存在的信息。此外,本发明还涉及一种用于清洁装置和被包含在装置中的分析仪器的方法。

背景技术

[0002] 这种检测装置被用于在机场、建筑物的安检通道等处经常设立的安检门 (SSP)。该装置主要用来检测化学或生物物质,并且尤其用于避免爆炸物的恐怖性袭击。在这类门中,人或物体暴露在一个或多个鼓风机 (air blasts) 中,以便分离可能存在于衣服或表面上的任何爆炸物颗粒,并将爆炸物颗粒传递到通常被构造为离子迁移谱仪 (IMS) 的检测器中。在检测器处,这些颗粒会转变为气态碎片 - 尤其是氧化氮 (NO_x), 通过它们可以识别爆炸物。

[0003] 在实际操作中,上述系统有高误报率,从而因导致的延迟而引起问题,尤其在乘客的安检过程中。在这些装置的操作中,检测器被暴露于许多不同气味的物质中,这些物质有在该类门的内表面上积累的倾向,其中它们可转变为次级物质,从而在很多不利情况下妨碍了爆炸物痕量的可靠检测。

[0004] 通过检测,显示出薄的水层是通过周围湿度在门的内表面处吸附以及通过分析仪器内的自身吸附所形成的。此水层,反过来可以相对快速地吸附和聚集电离解的蒸气,这些蒸气随后又很缓慢地再次释放到周围环境中。在该解吸过程中,在分析仪器中可能形成尤其是气态 NO_2 和 / 或固体硝酸铵的背景。两种痕量物质都可以负面地影响检测爆炸物的能力。

发明内容

[0005] 因此,本发明的目的是提供改进的装置用于化学或生物物质的检测,以致于可以减少或避免用于检测化学生物物质的检测器的失真。

[0006] 该目的和其他目的以及优点可以通过根据本发明的方法和装置来实现,其中,除了检测仪器外,检测装置还包括污染传感器,其被构造为用于测定检测器和 / 或装置的污染度。更特别地,本发明是基于提供一种在装置内部的传感器的想法,此传感器可测定表面以及特别是分析仪器的污染度。因此,污染传感器提供信号,通过此信号可确定清洁装置 (特别是分析仪器) 的需要。因此可以减少错误的报警,从而可以确定最佳的清洁周期,以便清洁只是在需要的时候进行。此外,不存在测定结果的进一步失真,以致于传感器在清洁后还可重复使用。由于水溶性气体吸附在装置或门的壳体上造成的分析仪器的污染可以及早地被检测到。因此,分析仪器所需的清洁被及早地显示出来。

[0007] 根据本发明的一个方面,在装置和分析仪器内部的吸附水层的污染状况分别通过污染传感器检测,并且产生的问题在解释分析结果期间被说明。

[0008] 根据本发明的另一方面,一旦污染传感器的输出信号超过阈值,装置和分析仪器的内表面的清洁过程就分别被启动。

[0009] 在下文中,根据本发明的污染传感器的功能将被详细的描述,该污染传感器设置在用于检测化学或生物物质的装置内部。这种类型的传感器由比如具有氢化表面的金刚石晶体组成。

[0010] 一般地,未掺杂的金刚石晶体是绝缘体。然而,已经发现具有氢化表面的未掺杂的金刚石有 P 型的表面电导率,这取决于薄的吸附水层的存在。水层的厚度估计大约是 1nm。人们发现表面电导率的数值是吸附水层 pH 值的函数。反过来,后者(吸附水层 pH 值)受周围气体环境中存在的电离解气体或蒸气的影响。因为空气湿度一般能吸附在任何表面上,人们发现水层中的离解过程可以在任何表面上进行,包括特别是安检门的表面以及同样地在分析仪器和测定装置的内部;但没有导致同时可测定的效果。

[0011] 吸附水层的存储容量可以通过将 HD(氢化金刚石)传感器暴露于不同的酸性和碱性蒸气中来检测。在该情况下,传感器的反应在两次连续地暴露于 HNO_3 蒸气和 NH_4OH 蒸气中时发生。在前一种情况(暴露于 HNO_3 蒸气)下, NO_2 蒸气(亦即活性气体)在该酸中生成,其以燃烧气体的形式以不同的浓度存在于各个地方。 NH_3 蒸气在后一种情况(暴露于 NH_4OH 蒸气中)下生成。 NH_3 可作为农业排放的结果存在于周围空气中。此外, NH_3 与大量存在于许多气味物质中的胺类是化学相关的。

[0012] 在该情况下,人们发现含酸和含碱的蒸气对 HD 传感器的电导率有较强的负面作用。还发现这些蒸气的污染物在吸附水层中的吸附非常快速地发生。在该情况下,传感器信号的回复非常缓慢地进行,这可以通过回落到接近中性点($\text{pH} = 7$)的信号来识别。

[0013] 结束暴露之后的缓慢衰减可以通过溶解过程中伴随的 NO_3^- 离子的水合作用(水合作用=围绕 NO_3^- 中心离子形成排列的水偶极的配位层)来解释。该水合作用使得被吸附的 NO_2 的再蒸发变得很困难。就门的表面来说,这意味着,以低浓度存在于环境中的 NO_2 在吸附在表面上的水层中积累,并在将来的较长时间内可再次释放出来。因此,相似的考虑同样适用于 NH_3 暴露的情况。尤其是, NH_3 的吸附再次非常快速地发生,并且相反地,其释放非常缓慢地发生。在 NH_3 暴露后传感器电阻再次接近传感器基础电阻(base resistance)这个事实说明了中和效果。

[0014] 使用其他物质的进一步研究显示会发生作为物质的函数的不同强度的反应。总的来说,研究表明,在爆炸物检测中存在 NO_2 的情况中和在胺类气味物质的情况中,特别强的反应将是可预期的。不同强度的反应可以通过如下三个参数的可变性来解释:各种液体的蒸气压、蒸气在传感器表面上的液体电解液中的溶解度以及在被吸附的水层中发生电离解的容易度。在下文中,表 1 显示了蒸气压、溶解度和不同蒸气在水中的离解能力。

[0015] 表 1:蒸气压、溶解度和不同蒸气在水中的离解能力

[0016]

酸 / 碱	$P_{\text{蒸气}} (20^\circ\text{C})$	溶解度	pKa/pKb
HCL	4260mbar	在水中较好的溶解度 (850 g/L)	-6
HNO_3	9. 4mbar (68%) 56mbar (100%)	与水完全地混合	-1. 32

H ₂ SO ₄	0.0001mbar	与水完全地混合	-3
H ₃ PO ₄	0.038mbar	与水完全地混合	1.96
CH ₂ O ₂	28mbar	与水、乙醇和乙二醇混合	3.75
NH ₃	8.572bar	与水混合 (702 升 NH ₃ 在 1 升水中)	pKa = 23 pKb = -9
NaOH	1.19mbar	与水很好地混合	
H ₂ O ₂	1.9mbar	与水完全地混合	11.6
(CH ₃) ₂ CO (丙酮)	233mbar	与水很好地混合	20

[0017] 传感器优选有具有水膜的半导体表面,水膜的 pH 值是可测定的,并且这些物质是可以离解在水膜中的。水膜的 pH 值可以通过离解而改变,在该情况中,产生向半导体内的电荷转移,以致传感器被构造为 pH 传感器并被用作阈值传感器。该装置具有转换器,其被构造用于测定半导体中的电荷转移。这种转换器也被称作变流器 (converter),其独立于接收信号的物理量提供电压,该电压与测定量有已知的或可确定的相关性,使得信号可被进一步处理。在目前的情况中,转换器被构造以允许向半导体内的电荷转移的测定,使得电荷转移的改变通过变流器 (转换器) 测定。因此,测定装置或门的污染可从传感器上读出或从连接的读出装置上读出。

[0018] 根据本发明的检测器和 / 或传感器优选构造为 HD 传感器,并有金刚石晶体,该金刚石晶体有具有表面电导率的氢化表面。该装置可被构造为比如安全门或门的组成部分,用于检测人和 / 或物体上的物质。特别地,这种装置适用于装备机场或与安全相关的建筑物上的安全门,以便检查出携带化学或生物物质的人。

[0019] 本发明还提供一种清洁化学或生物物质检测装置及被包含在其中的分析仪器的方法。根据本发明,需要清洁装置 (和被包含在其中的分析仪器) 的时间点通过利用污染传感器的测定来检测,并作为信息被提供。用于检测时间点的测定是通过 pH 值的改变进行的。当分析仪器或装置的污染达到清洁所需的值时,通过污染传感器提供的信息,清洁的时间点以及清洁周期的时间段可能是成比例的。因此能排除错误报警的出现,因为当使用如本发明所述的方法时,可能引发错误报警的污染度将不再会达到。因此,在下文中,描述了一些用于清洁表面的方法,用于减少或防止分析仪器以及门或装置上的干扰物质。

[0020] 一种清洁方法利用了表面水分的热蒸发,该热蒸发也可以是热加速的,从而将溶解物质驱出被吸附的水层。已知表面水分在大约 200℃ 的温度下定量地蒸发。因此,传感器或检测器的温度被设置为 150℃,优选为 175℃ 的温度以及特别优选为大约 200℃ 的温度,以便引起各个表面上的水层的可靠蒸发。

[0021] 另一种用于清洁相应表面的方法通过在表面上使用氧化剂,比如电学生成的臭氧或计量添加的过氧化氢 (H₂O₂) 来实现。例如,氢化金刚石的电阻可以通过 300ppb 的臭氧的多重作用被降低到中性值。

[0022] 另一种清洁传感器表面的方法,包括用紫外线照射有水膜的半导体表面。在该情况下,会产生光催化作用,导致被吸附的化学污染物的加速减少。

[0023] 装置和分析仪器的内表面的光催化清洁可以分别通过使用二氧化钛纳米晶粉末来完成。

[0024] 上述清洁方法的必需性在本发明的范围内可以通过以下试验来证明:在连续进行的 HNO_3 和 NH_3 暴露的离解后,可观察到传感器基线的快速回归。该补偿效应可以通过根据下式的盐化合物的形成和沉淀来达到

[0025] $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{硝酸铵}$ 。

[0026] 然而硝酸铵本身是爆炸物。因此,沉淀颗粒的收集和检测可以轻易地导致错误报警。为了防止直接干扰物的产生,在每次相对传感器基线中性点 ($\text{pH} = 7$) 的可测定的偏离后,应当对安检门处的吸附层进行光催化清洁。在后面的这种情况下,根据反应方程式 $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ 的真实清洁可用作基础。通过用于清洁检测器表面和用于减少和防止表面上的干扰物质的上述方法,可以开发一种自清洁系统,以便当用于检测污染的传感器提供用于清洁的信息时,可以使用上述清洁方法中的至少一种来清洁传感器表面。

[0027] 本发明的其他的目的、优点和新颖的特征从下述结合附图的本发明的详细说明而变得显而易见。

附图说明

[0028] 此单图是本发明的一个实施方式的示意图。

具体实施方式

[0029] 此图显示用于化学或生物物质的检测的装置 1,其主体上被构造为长方形的门。被描述的优选实施方式也被称为“安检门 (SSP)”或安全门,并被用于人和 / 或物体上化学或生物物质的检测。

[0030] 该物质的检测通过分析仪器 2 进行,在本情况中,分析仪器 2 是离子迁移谱仪 (IMS),并且图示为长方形方框,在装置 1 的右下方。

[0031] 此外,污染传感器 3 设置在装置 1 上,在图中设置在装置 1 的侧面上并略高于分析仪器 2。在本实施方式中,污染传感器 3 是有金刚石晶体的 HD 传感器,该金刚石晶体有具有表面电导率的氢化表面。在该情况中,传感器表面指的是装置 1 的内表面。污染传感器 3 的半导体表面有水膜 5,水膜的 pH 值可以通过污染传感器 3 进行测定。

[0032] 一旦污染传感器 3 检测出自然地存在于装置 1 和分析仪器 2 内表面的水层或水膜 5 含有可能损害分析仪器功能的物质,污染传感器 3 将引发装置 1 中的被概括为喷雾或辐射的清洁装置 4,和 / 或分析仪器 2 中的清洁装置 6。在成功的清洁后,装置 1 和分析仪器 2 回归到它们的初始状态,然后可以再次被充分地应用于检测有害物质。

[0033] 在本实施方式中,其中通过将氧化钛 (TiO_2) 纳米晶粉末涂覆于用于化学或生物物质的检测的装置 1 的内表面以及分析仪器 2 的内表面,使装置 1 中的清洁装置 4 和分析仪器 2 中的清洁装置 6 含有光催化剂。此外,提供了使用电学生成的臭氧的处理,这导致干扰物质的氧化转化。此外,提供了计量添加的 H_2O_2 ,这也导致干扰物质的氧化转化。

[0034] 上述公开被阐明,仅是用来说明本发明,而不是用于限制本发明。由于结合本发明

的精神和内容对被公开的实施方式进行的各种修改对本领域技术人员来说是容易想到的，故本发明应当被认为包括了在附加权利要求及其等效物的范围内的所有事物。

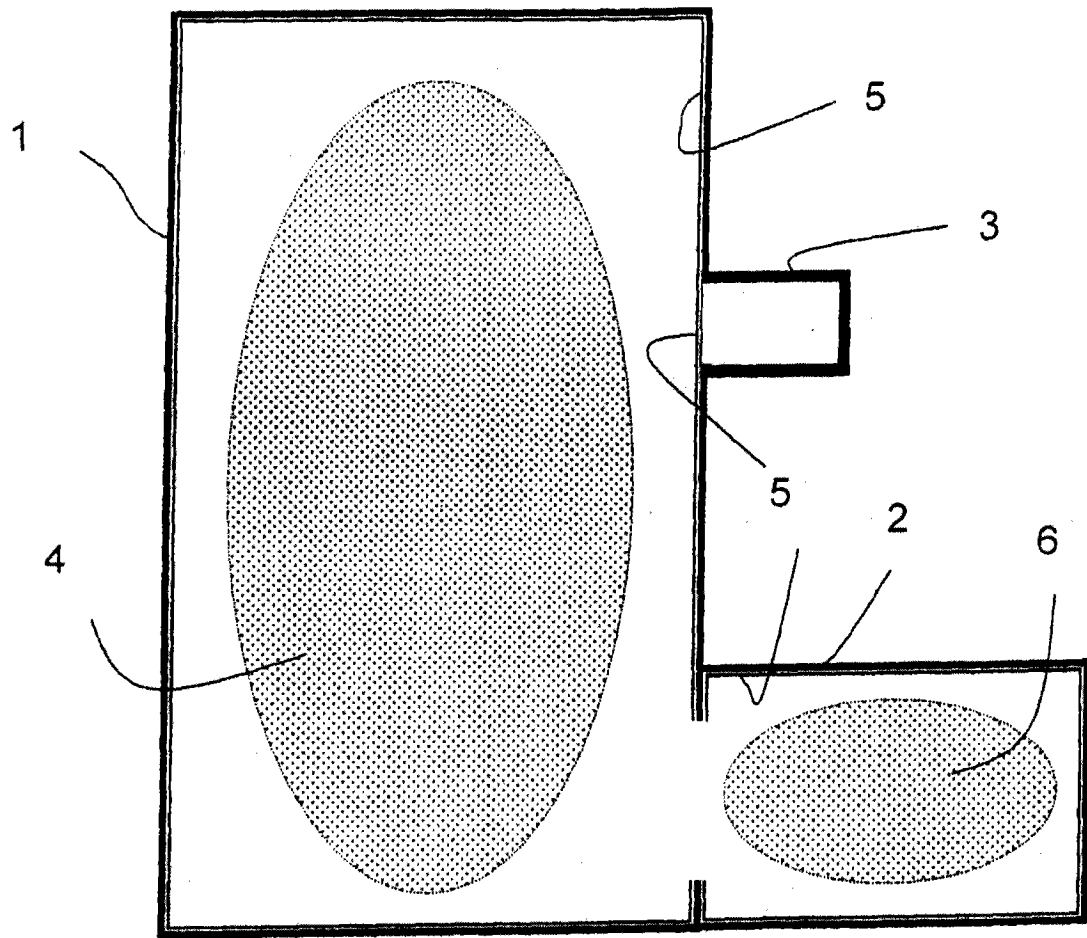


图 1