

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 27/407 (2006.01)

G01N 27/403 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410056138.X

[43] 公开日 2006年2月15日

[11] 公开号 CN 1734262A

[22] 申请日 2004.8.13

[21] 申请号 200410056138.X

[71] 申请人 杭州生源医疗保健技术开发有限公司
地址 310026 浙江省杭州文三路 232 号浙江
大学西溪校区生命科学院西大楼

[72] 发明人 吴秉亮 莫一平 刘美星 吕培发

[74] 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有限公司
代理人 梁寅春

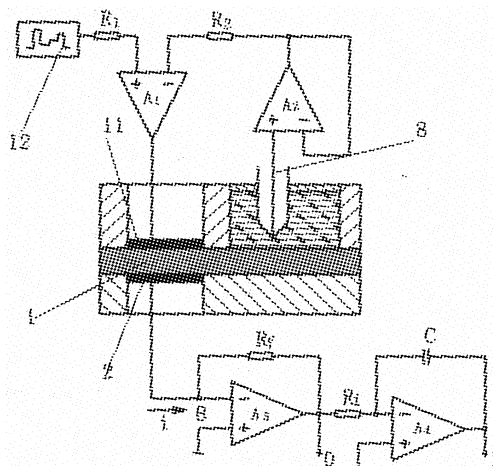
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 5 页

[54] 发明名称

固体聚合物电解质电化学传感器及其检测气体的方法

[57] 摘要

检测精度高、重现性好的固体聚合物电解质电化学气体传感器，由壳体、固体聚合物电解质膜、检测室及其内所设的敏感电极、参比电极室及其内所设的参比电极及对电极构成，敏感电极和对电极贴覆于所述电解质膜上，参比电极室内填充有滞流型电解质，并配连有多脉冲控制电势信号发生器和控制检测电路。所述传感器检测气体的方法，于检测室充入待测气体，经多脉冲控制电势信号发生器在敏感电极和参比电极间施加多脉冲控制电势，采集敏感电极对应于多脉冲控制电势的有待测气体电化学反应的一脉冲电势下的响应电流和无待测气体电化学反应的另一脉冲电势下的响应电流，求得该两相应电流之差值，测得待测气体的含量。本发明用于检测气体含量。



1、固体聚合物电解质电化学气体传感器，由壳体、固体聚合物电解质膜、检测室及其内所设的敏感电极、参比电极室及其内所设的参比电极及对电极构成，敏感电极和对电极贴覆于固体聚合物电解质膜上，其特征是参比电极室内填充有滞流型电解质，在所述的对电极、参比电极和敏感电极构成的电极系统上配连有多脉冲控制电势信号发生器（12）和控制检测电路。

2、如权利要求1所述的传感器，其特征是所述的滞流型电解质是无机凝胶电解质、有机凝胶电解质或被固体载体吸收的液体电解质。

3、如权利要求1所述的传感器，其特征是所述的多脉冲控制信号发生器（12）由一微处理器和数字/模拟转换器 D/A 组合构成，所述的控制检测电路包括电压跟随器、恒电位器和零阻电流计。

4、如权利要求3所述的传感器，其特征是所述的控制检测电路连有电流积分器。

5、如权利要求1所述的传感器，其特征是所述的固体聚合物电解质膜是全氟磺酸阳离子交换膜、全氟羧酸阳离子交换膜、偏氟磺酸阳离子交换膜、偏氟羧酸阳离子交换膜、聚乙烯均相阳离子交换膜、涂布聚乙烯均相阳离子交换膜、聚乙烯异相阳离子交换膜、聚醚砜类阴离子交换膜或聚冠醚类阴离子交换膜中的一种。

6、如权利要求2所述的传感器，其特征是所述固体载体为玻璃纤维毡或聚丙烯毡。

7、用权利要求1~6任一权利要求所述的传感器检测气体的方法，在所述的检测室内充入或通过待测气体，其特征是通过所述的多脉冲控制电势信号发生器在敏感电极和参比电极之间施加多脉冲控制电势，采集敏感电极对应于所述多脉冲控制电势的有待测气体电化学反应的一脉冲电势下的响应电流和无待测气体电化学反应的另一脉冲电势下的响应电流，并求得该两相应电流之差值，根据此电流差值与待测气体含量的对应关系，测得待测气体的含量。

8、用权利要求 1、2、4、5 或 6 任一权利要求所述的传感器检测气体的方法，在所述的检测室内充入或通过待测气体，其特征是通过所述的多脉冲控制电势信号发生器在敏感电极和参比电极之间施加多脉冲控制电势，采集敏感电极在对应于所述多脉冲控制电势的有待测气体电化学反应的一脉冲电势下一时段内的响应电量和无待测气体电化学反应的另一脉冲电势下一时段内的响应电量，并求得该两相应电量之差值，根据此电量差值与待测气体含量的对应关系，测得待测气体的含量。

9、如权利要求 7 或 8 所述的方法，其特征是所述的多脉冲控制电势信号发生器的微处理器中所设置的脉冲电势输出控制程序，对应不同的待测气体输出不同的脉冲波形，所述的微处理器并控制所述电流或电量的采集、求差及显示，通过执行数据处理程序得到待测气体的含量并且显示检测结果。

10、如权利要求 9 所述的方法，其特征是所述微处理器的程序存储器中设置有至少一个具有独立分析功能的工作程序，包括自检或自校正和/或敏感电极初始活化、电势脉冲波形的发生、数据采集、数据处理及结果显示和/或转化为标准信号并输出四个步骤，并可根据待测气体的不同而选择不同的工作程序。

固体聚合物电解质电化学传感器及其检测气体的方法

技术领域

本发明涉及一种气体检测装置及检测方法，特别是气体传感器装置及其检测气体的方法。

背景技术

环境或样气中的气体分压或含量的检测已越来越受到重视，它主要应用于环境保护、生命及生产过程的控制，这些领域都要求能够实时、快速、简便地检测出环境或样气中的气体含量，能够实时显示，如大气环境动态监视、汽车尾气的检测等；有时要求将检测信号直接输入到自动控制设备，实现过程的自动控制，如燃烧控制、空调系统的控制和调节、生物发酵过程的控制和调节等。现有的气体检测方法中光谱法比较可靠，但需要专用的精密设备、体积较大、操作复杂、检测时间长、成本高，往往不能满足这些领域的需要。

电化学气体传感器能够直接而实时地提供环境或样气中的某种气体分压或含量的信息，而且得到的信号为电学量，可以将信息实时反馈到自动控制设备甚至智能机器人中去，实现过程的自动控制和调节。它与传统的气体检测方法相比有如下优点：

- ①容易实现批量生产且生产成本低；
- ②操作简便，免维护和低能耗；
- ③与微电子技术全兼容；
- ④在低浓度下的灵敏度高，选择性好。

电化学气体传感器一般由敏感电极（又称工作电极）、对电极、参比电极及电解质组成。常规的电化学气体传感器都采用液体电解质，因为人们对于液体电解质的电化学行为已有比较深入的了解，相关技术也较为成熟。但采用液体电解质的电化学气体传感器通常体积较大；由于气体在液体电解质中的溶解及扩散的速度较慢，这类传感器的响应速度慢，灵敏度不高；而且，由于液体电解质干涸、渗漏造成检测设备的腐蚀问题，影响传感器的使用寿命且削弱了

它的功能，也使它的应用受到限制。

因此，一种全固态电化学气体传感器越来越受到了人们的重视，即在这些传感器内没有肉眼可见或可流动的液体相。这些电化学气体传感器与常规的电化学气体传感器相比，有如下优点：

①全固态设计使传感器体积变小，易与微电子电路配套；

②消除了液体电解质的干涸和渗漏问题，减少了维护费用，并增加了传感器的使用寿命，扩展了应用领域；

③敏感电极可以与检测介质直接接触，排除了液体电解质的气体溶解和扩散的限制，响应时间短且响应信号大。

固态电化学气体传感器的种类有好几种，如基于某些金属氧化物的高温离子导电体的固体电解质传感器已实现商业化，它必须在 300~800℃ 甚至更高的温度下工作，通常情况下使用不方便，设计制造也更为复杂，但是这类传感器在冶金工业中得到了广泛应用。

另一种固态电化学气体传感器是用具有离子导电性的固体聚合物，称为固体聚合物电解质（SPE）代替液体电解质。这种固体聚合物解质在室温下就有很好的离子导电性，所以这类固态电化学气体传感器可以在室温下工作，这是上述传感器无法比拟的优点。

在固体聚合物电解质（SPE）电化学气体传感器中，SPE 膜取代了通常电化学气体传感器中的液体电解质，它将敏感电极、对电极和参比电极连接在一个全固态的电化学检测池中。同时该 SPE 膜也作为隔膜将样品检测室与对电极、参比电极室分开。这类电化学气体传感器能够检测导电性很差的液体样品中或者气体样品中的具有电化学活性的气体成份的含量，而且，电极系统可以直接接触检测样品，使得分析的物的响应速度加快，有利于实时监测或者实时输出控制信号；SPE 膜的应用也使得传感器去除了液体容器和密封装置，结构大大简化，使这种传感器更易小型化，也消除了液体电解质的干涸和渗漏问题。

SPE 膜是具有离子导电性的高分子聚合物，主要结构是在一个高分子聚合物的骨架上，接有离子交换基团。如果这些离子交换基团是磺酸基或羧酸基，它们只能交换阳离子，对阴离子有排斥作用，所以这种膜只能透过阳离子而阻

碍阴离子，因而称之为阳离子交换膜。而它的高分子聚合物骨架可以是全氟碳链的，也可以是偏氟碳链的，还可以是聚乙烯。阳离子交换膜可以是将这些具有离子交换功能的高分子聚合物涂在一个聚乙烯基网上形成的异相膜，也可以是将这些高分子聚合物直接制备成膜，即均相膜。所以，可以用作为 SPE 型电化学气体传感器的 SPE 膜可以是全氟磺酸阳离子交换膜、全氟羧酸阳离子交换膜、偏氟磺酸阳离子交换膜、偏氟羧酸阳离子交换膜、聚乙烯均相阳离子交换膜、涂布聚乙烯均相阳离子交换膜、聚乙烯异相阳离子交换膜中的一种。

另一类离子交换基团如季胺基团只能交换阴离子而阻碍阳离子，称之为阴离子交换膜，能用于这类电化学气体传感器的阴离子交换膜有聚醚砜类阴离子交换膜、聚冠醚类阴离子交换膜等。

能用于 SPE 型电化学气体传感器的阳离子交换膜中，最常用的是全氟磺酸阳离子交换膜，其中最著名的就是美国杜邦公司的 Nafion® 系列膜了。它具有优良的化学稳定性、热稳定性和相当好的机械稳定性，它的常温电导率相当于中等浓度的液体强电解质溶液，使其成为 SPE 型电化学气体传感器中最重要的一种。

但用这类离子交换膜作为固体电解质也存在一些缺点，即它的电导率与固体聚合物电解质中的含水率有关，而其含水率与其接触的介质存在一个动态平衡。所以这类电化学传感器的输出信号当中还叠加了一个我们并不需要且处理起来十分麻烦的检测介质的相对湿度信号，使得传感器的重现性与可靠性大大降低。虽然从理论上可以通过同时监测检测介质的相对湿度来校正，但在实际应用上却并不可靠，因为这类离子交换膜在不同的相对湿度下吸水或失水的速度并不相同而且也不可预知。

文献中已经报道了大量的 SPE 膜电化学气体传感器的论文和专利，但主要集中在 SPE 电极的制备方法、电极特性、这类传感器的基本结构及其应用等方面。

采用 SPE 膜的电化学气体传感器，据目前所知其参比电极室内所充电解质仍为液体电解质或者根本不用电解液，这同样会引起电解液的干涸和渗漏问题或者引起 SPE 膜含水率随时间或检测介质而发生变化，从而影响检测精度与重

现性。

就这类电化学气体传感器检测气体的方法而言，目前采用的主要是稳态电流法或者自发电池的稳态电压法，如极限电流法和电势法。一种电活性气体在敏感电极上于一定的电极电位下发生电化学反应，当其达到稳定状态后，产生的稳态电流，又称极限电流，与它在检测介质中的含量成正比，通过测定这个电流可以测出气体成份的含量。但极限电流一般都比较小，分析灵敏度低；而且选择性差，检测的浓度范围比较小，当检测浓度低时传感器的信噪比小，且检测过程常常受到环境参数及其他成份的干扰，检测重现性也较差，只能用于检测精度要求不高，检测范围不大且检测浓度不是很低的情况。

从电化学检测角度来说，电化学暂态法比稳态法具有明显的优势，即在同样的分析物浓度条件下，在电化学反应的起始阶段，暂态电流比反应达到平衡后的稳态电流要大得多。随着电子技术的高速发展，现在检测几微秒甚至几纳秒时间内的电流已不再成为电化学暂态检测技术的障碍。所以应用电化学暂态检测方法可以得到更大的灵敏度，更低的检测限且响应时间也短得多；另外，采用合适的微处理器控制采样程序，在分析物检测之前将前放电物质或一些干扰物质预先充分电解，然后再采集分析物在敏感电极上放电形成的电流或电量，这样大大抑制了前放电物质或一些干扰物质对分析物检测的干扰，从而使检测分辨率大大提高。因此，暂态 SPE 膜电化学气体传感器成为一种非常有前途的方法。但是，目前暂态 SPE 膜电化学气体传感器的研究并不多。

发明内容

本发明要解决采用固体聚合物膜的电化学气体传感器仍有液体电解质而出现电解质干涸和渗漏问题，以及不用液体电解质而产生的固体聚合物膜的含水率易随时间或检测介质而发生变化，从而影响检测精度与重现性的问题；本发明还要解决目前所用的电化学气体传感器检测气体的方法中所存在的上述分析灵敏度低、选择性差、检测的浓度范围小、检测结果重现性差的问题。为此提出本发明一种固体聚合物电解质电化学传感器以及用这种传感器检测气体的方法。

为解决上述问题，本发明固体聚合物电解质电化学传感器所采用的一种技

术方案是：它由壳体、固体聚合物电解质膜、检测室及其内所设的敏感电极、参比电极室及其内所设的参比电极及对电极构成，敏感电极和对电极贴覆于固体聚合物电解质膜上，其特殊之处是参比电极室内填充有滞流型电解质，在所述的对电极、参比电极和敏感电极构成的电极系统上配连有多脉冲控制电势信号发生器和控制检测电路。

所述的滞流型电解质是指无机凝胶电解质、有机凝胶电解质或被固体载体吸收的液体电解质。

所述的多脉冲控制信号发生器可以由一微处理器和数字/模拟转换器 D/A 组合构成，所述的控制检测电路包括电压跟随器、恒电位器和零阻电流计。

本发明所述的控制检测电路也可以连有电流积分器，如此，在检测气体时不仅可以测量通过敏感电极的电流，还可以测量通过敏感电极的电量；经测量电量可进一步提高气体检测的灵敏度和信噪比。

本发明所述的固体聚合物电解质膜是全氟磺酸阳离子交换膜、全氟羧酸阳离子交换膜、偏氟磺酸阳离子交换膜、偏氟羧酸阳离子交换膜、聚乙烯均相阳离子交换膜、涂布聚乙烯均相阳离子交换膜、聚乙烯异相阳离子交换膜、聚醚砜类阴离子交换膜或聚冠醚类阴离子交换膜中的一种。

所述固体载体为玻璃纤维毡或聚丙烯毡。

本发明的电化学气体传感器可以是在上壳体和下壳体之间用一张 SPE 膜隔开，在下壳体中有一个检测室，该室可以通过自然扩散或者用样品泵将检测气体注入或通过。检测室内有一紧贴于 SPE 膜表面的敏感电极。在 SPE 膜另一侧的上壳体与检测室相对的地方可以有一对电极室其内也有一紧贴于 SPE 膜表面的对电极，在对电极一侧的上壳体中还有一个参比电极室其内充满了凝胶电解质或固定化了的液体电解质即被固体载体吸收的液体电解质，参比电极室上面可以有一个参比电极室盖使凝胶电解质或固定化了的液体电解质封闭在参比电极室中，并保持与 SPE 膜表面紧紧接触。在参比电极室内插入了一根参比电极它不与 SPE 膜直接接触，而是通过参比电极室内的凝胶电解质或固定化了的液体电解质与 SPE 膜保持良好的电导通。

传感器的上壳体和下壳用化学惰性的材料制成，一般用聚四氟乙烯、聚丙

烯或聚氯乙烯等塑料材料。一方面有优秀的电绝缘性，防止电极之间短路，另一方面在长期使用中不会有电活性物质溶出。

如果 SPE 膜是阳离子交换膜，一般可选自全氟磺酸阳离子交换膜、全氟羧酸阳离子交换膜、偏氟磺酸阳离子交换膜、偏氟羧酸阳离子交换膜、聚乙烯均相阳离子交换膜、涂布聚乙烯均相阳离子交换膜、聚乙烯异相阳离子交换膜；其中优选的是全氟磺酸阳离子交换膜、全氟羧酸阳离子交换膜、偏氟磺酸阳离子交换膜、偏氟羧酸阳离子交换膜；更为优选的是全氟磺酸阳离子交换膜、全氟羧酸阳离子交换膜，其中的典型代表是美国杜邦公司的 Nafion® 100 系列，如 Nafion® 117。膜在使用之前要清洗，如用乙醇浸析、稀双氧水和稀硫酸依次煮沸。为了增加膜的表面积，在清洗之前还可以用砂纸将表面打毛。

敏感电极是个关键部件，要求它有足够的化学稳定性、对待测气体有足够的催化能力等，一般由铂、金、铂黑、碳载铂、碳化钨、钯、钼等材料制成，优选的有铂、金、铂黑、碳载铂，更为优选的是铂、铂黑、金。电极形状可以是箔状、板状、丝状、网状及粉末材料用 Teflon 粘接压制而成的薄片状，优选的是网状、Teflon 粘接的薄片状。敏感电极必须与 SPE 膜接触良好，以便形成可靠的电连接。敏感电极与 SPE 膜的结合可以通过压力将事先制作好的电极与 SPE 压接在一起，或者用化学沉积或真空镀的方法将金属材料（如铂、金）直接沉积到 SPE 膜的表面。无论以何种方式形成的 SPE 膜上的敏感电极，都必须有足够的多孔结构，并形成足够大的敏感电极、SPE 膜和检测介质之间的三相界面。所以一种可行方案是在一张细筛目（如 200 目）铂网上镀上铂黑，或者将铂黑粉用 Teflon 作粘接剂压制成薄片状气体扩散电极后用压力与 SPE 压接在一起；另一种可行的方法是将铂或金用化学沉积或真空镀的方法直接在 SPE 膜表面形成一层金属层。

对电极的作用比较简单，它与敏感电极组成一个串联回路，使敏感电极上产生的电流可以通过对电极流经外电路而形成完整的电子回路，使敏感电极上的电流畅通。对电极的制作方法跟敏感电极大致相同。但需要注意的是，对电极应该放在跟敏感电极相对的 SPE 膜的另一侧，如果敏感电极和对电极放在同一侧，可能会导致电极不平衡且会引起恒电位仪不稳定和振荡。

敏感电极、对电极和 SPE 膜也可以在一定的压力和温度下粘接在一起，形成一个膜电极复合体，这样更容易实现批量生产。

参比电极是电化学气体传感器的另一个重要部件，它是确定敏感电极电位的基准电位，这是敏感电极能够在正确的电极电位下工作的根本保证，因此参比电极本身要求电极电位必须是稳定的，随时间或环境或检测介质的变化影响很小。对于要求不高的场合，可以用暴露于空气中的 Pt/SPE 或 Au/SPE 电极作为假参比电极，但这种电极可靠性不高，并不适用于较精密的检测场合。为了提高检测的准确性和稳定性，参比电极可以选自标准氢电极、动态氢电极、甘汞电极、银-氯化银电极、硫酸亚汞电极、铅-硫酸铅电极，其中优选的是甘汞电极、银-氯化银电极、铅-硫酸铅电极，更为优选的是银-氯化银电极。

为了防止某些微量成份（例如 Ag/AgCl 电极附近少量的 Ag^+ ）对 SPE 膜性能长期稳定性的影响，这些电极应避免直接与 SPE 膜接触。在一些 SPE 型电化学气体传感器中，参比电极室内充满了液体电解质，这样会引起电解液的干涸和渗漏问题。本发明采用一种固定化的液体电解质，即凝胶电解质填充参比电极室，其中包括无机聚合物凝胶（例如气相合成的氧化硅吸收硫酸所形成的硅胶）电解质，这类凝胶电解质具有良好的保水性能，且在宏观上没有可流动的液体，这样就不存在液体渗漏的问题。它在参比电极室封闭的状态下，能长期保持系统的水份，并使电极与 SPE 膜保持密切电接触，可靠的电接触和 SPE 膜内水份含量的稳定大大提高了传感器的稳定性。除了上述无机凝胶电解质外，也可以使用有机凝胶电解质，如以 H_2SO_4 为支持电解质的聚氧乙烯（PEO）+碳酸丙烯酯（PC）+碳酸乙烯酯（EC）三组分聚合的有机凝胶。另一种可行的方案是在玻璃纤维毡、经过亲水处理的聚丙烯毡中吸满液体电解质，由于这些材料中的毛细管道具有极强的吸水能力，电解液将被牢牢地吸收到这些毛细管道内，不会出现可流动的液体，同时也具有极强的保水能力，因此也适用于本发明。

采用凝胶电解质或固定化了的液体电解质还有一个优点，就是这些电解质与 SPE 膜紧密接触，液体电解质中含有丰富的水份成为维持 SPE 膜中稳定的含水量的水源或蓄水库，这样就解决了 SPE 膜中的含水率随时间或检测介质中

的相对湿度而变化的问题，使检测的稳定性和可靠性大大提高。

本发明所述的多脉冲控制电势信号发生器可以由一个微处理器和数字/模拟转换器（D/A）构成，如将 AT89C51 微处理器的 P00、P01、P02、P03 脚分别与一个 10 位串行 D/A 转换器 TLC5615 的 DIN，SCLK，CS，DOUT 联接构成接口电路。当 D/A 转换器的 DIN 端接到微处理器 P00 脚传来的 2 进制数字信号后，会产生一个模拟输出：

$$V_{OUT}=2 \times REF \times code/1024$$

在微处理器中设置一个程序在 P00 脚输出一个 2 进制数，D/A 转换器就可依上式输出一个所需的电势值。

本发明检测气体的方法是这样实施的：在所述的检测室内充入或通过待测气体，其特殊之处是通过所述的多脉冲控制电势信号发生器在敏感电极和参比电极之间施加多脉冲控制电势，采集敏感电极对应于所述多脉冲控制电势的有待测气体电化学反应的一脉冲电势下的响应电流和无待测气体电化学反应的另一脉冲电势下的响应电流，并求得该两相应电流之差值，根据此电流差值与待测气体含量的对应关系，测得待测气体的含量。

本发明的方法，也可以这样实施：在所述的检测室内充入或通过待测气体，其特征是通过所述的多脉冲控制电势信号发生器在敏感电极和参比电极之间施加多脉冲控制电势，采集敏感电极在对应于所述多脉冲控制电势的有待测气体电化学反应的一脉冲电势下一时段内的响应电量和无待测气体电化学反应的另一脉冲电势下一时段内的响应电量，并求得该两相应电量之差值，根据此电量差值与待测气体含量的对应关系，测得待测气体的含量。

所述的多脉冲控制电势信号发生器的微处理器中所设置的脉冲电势输出控制程序，可以对应不同的待测气体输出不同的脉冲波形，所述的微处理器还控制所述电流或电量的采集、求差及显示，通过执行数据处理程序得到待测气体的含量并且显示检测结果或者转化为标准控制信号并输出。

所述微处理器的程序存储器中设置有至少一个具有独立分析功能的工作程序，包括自检或自校正和/或敏感电极初始活化、电势脉冲波形的发生、数据采集、数据处理及结果显示和/或转化为标准信号并输出四个步骤，并可根

据待测气体的不同而选择不同的工作程序。

所述在敏感电极和参比电极之间施加多脉冲控制电势，可以连续或间断地施加。

在本发明的方法中，采集敏感电极对应于多脉冲控制电势的有待测气体电化学反应的一脉冲电势下的响应电流，它包括待测气体在敏感电极上发生电化学反应产生的电流和一部分背景电流；采集敏感电极对应于多脉冲控制电势的无待测气体电化学反应的另一脉冲电势下的响应电流，此电流就是背景电流，上述两响应电流之差值，就是待测气体在敏感电极上发生电化学反应产生的电流，此电流与待测气体含量有对应关系，由此测得待测气体的含量。

电流在一段如 20ms 内的积分得到电量。所述两电量之差，也与待测气体含量具有对应关系。

本发明的检测原理参见以下图 2 所示，该检测系统由多脉冲控制电势信号发生器 12、由运算放大器 A_2 组成的电压跟随器、由运算放大器 A_2 和 A_1 一起构成的恒电位器、由运算放大器 A_3 组成的零阻电流计和/或由运算放大器 A_4 组成的电流积分器组成。恒电位器起恒电位作用，是检测系统的核心。电压跟随器的作用是提高参比电极端的输入阻抗，使参比电极 8 回路中只有极小的电流 ($<10^{-12}A$) 通过，从而使敏感电极与参比电极间的电位差跟随恒电位器的输入电压。

在微处理器中设置一程序在 P00 脚输出一 2 进制数，D/A 转换器就可依上式输出一所需的电势值。输出多脉冲控制电势波形的程序框图如以下图 8 所示。其中当 D/A 转换器输入寄存器置数值 A1 时，输出电压 E1 (参见以下图 3 表示的一个典型的多脉冲控制电势波形图)，D/A 转换器输入寄存器置数值 A2 时，输出电压 E2，如此类推。如图 3 所示的脉冲控制电势波形中脉冲延时也由程序控制，如图 8 框图所示。程序可以循环运行。

见以下图 2，由多脉冲控制电势信号发生器 12 产生的多脉冲控制电势波形输入到组成恒电位器的运算放大器 A_1 的负输入端，恒电位器可自动调节通过敏感电极 2 的极化电流 i ，使敏感电极 2 电位 (相对于参比电极 8) 按输入的多脉冲控制电势波形变化。

通过敏感电极 2 的电流 i ，通过由运算放大器 A_3 组成的零阻电流计（又称电流—电压转换器）进行检测。因为运算放大器 A_3 的输入阻抗很高，流过敏感电极 2 的电流全部流过反馈电阻 R_f 。又因为运算放大器 A_3 的开环增益很大，迫使 B 点为“虚地”，因此 D 点的电位等于 iR_f 。由于 R_f 已知，因而测定 D 点的电位 V_D 就可检测电流 i ： $i = \frac{V_D}{R_f}$ 。如果要检测电量，则只要再加一级积分器即可，它由运算放大器 A_4 组成。电压 V_D 被积分到 V_F ， V_F 与通过敏感电极 2 的总电量成正比： $V_F = \frac{R_f}{R_i C} \int i dt$ 。

微处理器可以很容易的通过一个模拟/数字转换器 A/D 对 D 点和/或 F 点的电压进行采集，也就是对电流和/或电量进行采集。

只要调整多脉冲控制电势的波形及相应的采样处理程序，敏感电极就可响应不同的气体。图 3 是一个典型的多脉冲控制电势波形，它包括三个脉冲群。 E_1 和 E_2 是第一个脉冲群，它的作用是清洁敏感电极表面；在高电位但一般不高于析氧电位的 E_1 期间，敏感电极表面的有机污染物被氧化清除，同时电极本身也会产生表面氧化物。随后电势阶跃到低电位 E_2 （一般不低于析氢电势），在此阶段使电极在 E_1 期间生成的表面氧化物被还原，重现电极表面，使每次检测都在同样的电极表面状态下进行，保证检测的重现性。在 E_2 阶段，除了上述作用外，对有的检测气体如 CO_2 ，还会在敏感电极上还原并被吸附于电极表面，待随后的分析检测。在第二个脉冲群即 E_3 、 E_4 中，电极电位先阶跃到不发生电极反应的双层区 E_3 ，在此电位上对电极表面的双电层进行充电，以减少双层充电电流对检测的影响；接着电位阶跃到待测气体在敏感电极上发生电化学反应的最佳电势 E_4 ，此时电极的响应电流中除了分析的物在敏感电极上发生电化学反应所产生的电流外，还包括敏感电极表面氧化物的生成或者还原形成的电流，也有一部分电极表面双层充放电电流，这些电流统称为背景电流。微处理器可以在 D 点采集所述的电极响应电流，或者在 F 点采集一定时间间隔内的电量。第三个脉冲群即 E_5 、 E_6 重复第二个脉冲群 E_3 、 E_4 ，由于两者时间相连且脉冲时间很短（通常为几十毫秒），电极表面附近的分析物在第二脉冲群阶段被消耗掉而在第三脉冲群阶段还得不到及时补充，即敏感电极表面的

分析物仍然空缺，而这个时间对于电极表面氧化物的生成或还原以及双电层的充放电已经足够。因此， E_6 电位下的响应电流仅仅是表面氧化物生成或者还原以及双电层充放电所产生的电流，即背景电流，这可以在数据处理时予以扣除。这样的处理大大提高了检测的灵敏度。

在图 2 的 F 点采集 E_4 和 E_6 两个脉冲电势下一时间段，一般选择为噪声谐波周期的整数倍（如 20ms）的积分电流所得电量，此两电量之差就是扣除了背景电量后分析物的响应电量，它与分析物在检测介质中的含量有对应关系。一般的噪声都表现为不同频率的谐波，在这一时间段对电流积分，则这些噪声的积分值为零，所以测量电量比测量电流对检测气体具有更高的检测灵敏度和信噪比。

对于不同的分析物，因为它们的电化学性质不同，电势控制和电流采样波形会有所不同。因此，针对不同的分析物设置了相应的多脉冲控制电势程序来完成该气体成份的分析。也可以在同一微处理器的程序存储器中存储多种气体的分析子程序，由主程序调用，实现多种气体成份的自动分析。

为了校正环境因素的影响，驱动程序中可以附加自检或自校正程序，来校正环境参数变化所引起的偏差，如温度、湿度等。

传感器检测得到的结果可以在显示板上显示，也可以转换为标准信号输出，以增加与外接设备连接的兼容性，也便于自动控制的实现。

本发明的电化学气体传感器由于设有固体聚合物电解质膜，并在参比电极室内填充有滞流型电解质，故消除了通常电化学气体传感器电解液易渗漏、干涸的问题；本发明的传感器其参比电极室内填充的滞流型电解质与固体聚合物电解质膜紧密接触，由于滞流型电解质含有丰富的水份，故可使固体聚合物电解质膜的含水率保持相对稳定，消除了其含水率随时间或检测介质的相对湿度而变化影响检测稳定性和可靠性的问题；本发明的传感器还由于设有多个脉冲控制电势信号发生器及相应的检测电路，故能适合气样暂态检测。

本发明检测气体的方法，在敏感电极和参比电极之间施加多脉冲控制电势，采集敏感电极对应于多脉冲控制电势的有待测气体电化学反应的一脉冲电势下的响应电流或电量和无待测气体电化学反应的另一脉冲电势下的响应电

流或电量，根据此电流或电量差值与待测气体含量的对应关系，测得待测气体的含量，由于在一脉冲电势下测得的电流或电量为暂态电流或电量，这种暂态电流或电量，比传统检测法测得的稳态电流或电量数值上大得多，并且本方法求得两电流或电量的差值，此值为扣除背景电流或电量后的值，故本发明的方法与传统方法相比，检测的灵敏度可以提高至少一个数量级，且检测的浓度范围及选择性也有明显的改善。

附图说明

图 1 是本发明的一具体实施的电化学气体传感器的部分结构示意图；

图 2 是本发明的传感器包括电原理和图 1 部分的结构示意图；

图 3 表示一个典型的多脉冲控制电势波形图；

图 4 是本发明 CO₂ 含量检测中多脉冲控制电势信号时序图；

图 5 是本发明 CO₂ 含量检测中测得的电量与 CO₂ 含量关系图；

图 6 是本发明 O₂ 含量检测中多脉冲控制电势信号时序图；

图 7 是本发明 O₂ 含量检测中测得的电量与 O₂ 含量关系图；

图 8 是本发明的一个程序框图，该程序用于输出多脉冲控制电势信号。

具体实施方式

本发明的实施包括固体聚合物电解质电化学气体传感器构造、用于输出多脉冲控制电势信号的程序设计、气样检测等。

一、固体聚合物电解质电化学传感器

见图 1、图 2，该传感器具有上壳体 5 和下壳体 4，上、下壳体之间设有一固体聚合物电解质膜 1，下壳体中设有检测室 3 其内设有敏感电极 2 贴覆于固体聚合物电解质膜 1 上，上壳体中设有参比电极室 6 和对电极室 10，参比电极室内设有参比电极 8，对电极室内设有对电极 11 贴覆于固体聚合物电解质膜 1 上，参比电极室 6 内填充有滞流型电解质 7 如无机凝胶电解质、有机凝胶电解质或吸收了液体电解质的玻璃纤维或聚丙烯毡，滞流型电解质 7 与固体聚合物电解质膜 1 相接触，参比电极室上设有参比电极室盖 9。设有由一微处理器和数字/模拟转换器 D/A 组合构成的多脉冲控制电势信号发生器 12、由运算

放大器 A_2 组成的电压跟随器、由运算放大器 A_2 和 A_1 一起构成的恒电位器、由运算放大器 A_3 组成的零阻电流计和由运算放大器 A_4 组成的电流积分器；运算放大器 A_1 输出端与对电极 11 连接， A_1 反相输入端串联电阻 R_1 后与多脉冲控制电势信号发生器 12 输出端连接， A_1 同相输入端接地； A_2 同相输入端连接参比电极 8，反相输入端与输出端连接并串联电阻 R_2 后连于 A_1 反相输入端； A_3 反相输入端连于敏感电极 2，同相输入端接地，反相输入端和输出端之间跨连电阻 R_f ； A_4 反相输入端串联电阻 R_i 后与 A_3 输出端连接，同相输入端接地，反相输入端和输出端之间跨接电容 C 。

由多脉冲控制电势信号发生器 12 产生的多脉冲控制电势波形输入 A_1 的反相输入端， A_1 、 A_2 构成的恒电位器可自动调节通过敏感电极 2 的极化电流 i ，使敏感电极 2 电位（相对于参比电极 8）按输入的多脉冲控制电势波形变化。

通过敏感电极 2 的电流 i ，通过由运算放大器 A_3 组成的零阻电流计（又称电流—电压转换器）进行检测。因为运算放大器 A_3 的输入阻抗很高，流过敏感电极 2 的电流全部流过反馈电阻 R_f 。又因为运算放大器 A_3 的开环增益很大，迫使 B 点为“虚地”，因此 D 点的电位等于 iR_f 。由于 R_f 已知，因而测定 D 点的电位 V_D 就可检测电流 i ：

$$i = \frac{V_D}{R_f}$$

由于设有包括 A_4 构成的电流积分器，故可以将电压 V_D 积分到 V_F ， V_F 与通过敏感电极 2 的总电量成正比：

$$V_F = \frac{R_f}{R_i C} \int i dt$$

可以通过一个模拟/数字转换器 A/D 对 F 点的电压进行采集，测得通过敏感电极 2 的总电量。

二、CO₂ 含量的检测

检测 CO₂ 的电化学传感器由 Nafion® 117 膜为固体聚合物电解质膜，以镀了铂黑的铂网为敏感电极，以铂网为对电极，以饱和甘汞电极（SCE）为参比电极组成。检测的多脉冲控制电势波形如图 4 所示。在每次检测程序中，敏感电极首先在高正电势 $E_1=1.2V$ ，以清除铂网电极表面的有机污染物；随后取 $E_2=$

-0.15V, 延时长短可根据 CO₂ 的浓度而定, 可在 0.1-600 秒的范围内变化, 一方面清除了铂网电极表面在上一脉冲阶段生成的表面氧化物, 另一方面将气体样品中的 CO₂ 还原吸附在电极表面, 形成 CO_{ads}; 然后电势阶跃至 E₃=0.3V, 即铂电极的双层区并经过一定时间后, 基本上排除了前一脉冲阶段还原产物的影响, 也减小了下一脉冲电势阶跃可能产生的双层充电电流; 然后电势阶跃至 CO_{ads} 的催化氧化区 E₄, 在铂电极表面吸附的 CO_{ads} 又被催化氧化成 CO₂, 此时的响应电流中包括 CO_{ads} 氧化电流和电极表面双层的充电电流与表面氧化物形成的电流 (背景电流); 接着的 E₅ 和 E₆ 重复 E₄ 和 E₆, 由于 E₅ 是双层区, 此时即使在电极附近有 CO₂ 存在, 也不会再在电极表面还原成 CO_{ads}, 然后再阶跃到 E₆ 时的响应电流中就不存在 CO_{ads} 的氧化电流, 只有电极表面双层的充电电流与表面氧化物形成的电流即背景电流。实验中, 响应电流的采样仅仅在 E₄、E₅ 两个阶段或者 E₄、E₆ 两个阶段进行。在 E₄ 和 E₅ 一组中, E₄ 的氧化电流与 E₅ 的还原电流直接积分, 得到电量差; 而在 E₄ 和 E₆ 这一组中, 则应将 E₄ 的氧化电流积分减去 E₆ 的氧化电流积分, 得到电量差。图 5 就是 t₂=30 秒时得到的电量差与气体样品中 CO₂ 浓度的关系。从图中可知, 检测限可低至 100ppm, 远远低于目前已有的各种 CO₂ 气体传感器的检测限。

三、O₂ 含量的检测

检测 O₂ 的电化学传感器由 Nafion[®] 117 膜为固体聚合物电解质膜, 以镀了铂黑的铂网为敏感电极, 以铂网为对电极, 以饱和甘汞电极为参比电极组成。检测的多脉冲控制电势波形如图 6 所示, 与上一实施例除了脉冲电势不同之外, 还有个明显的不同之处, 即在电极清洗电势脉冲群与电流检测电势之间, 电解池开路一定时间, 本例中 t_{Cell off}=0.1 秒, 主要是因为要在电极表面清洁的还原阶段 E₂, 氧气也被还原掉了, 必须有一个恢复的时间, 使样品气体中的氧气在电解池中达到均匀分布。其他电势阶段的意义与实施例 1 相似。图 7 为实验得到的还原电量差与样品中 O₂ 含量的关系。可知 O₂ 的检测限可达 1000ppm, 检测范围宽, 上限可达 100%。优于现有的电化学 O₂ 传感器。

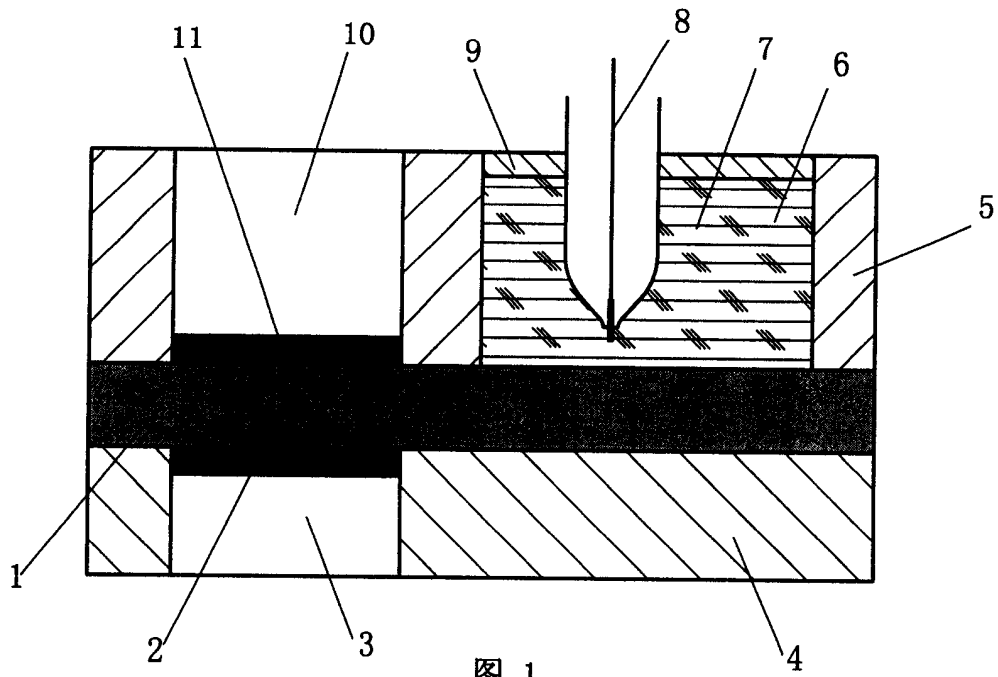


图 1

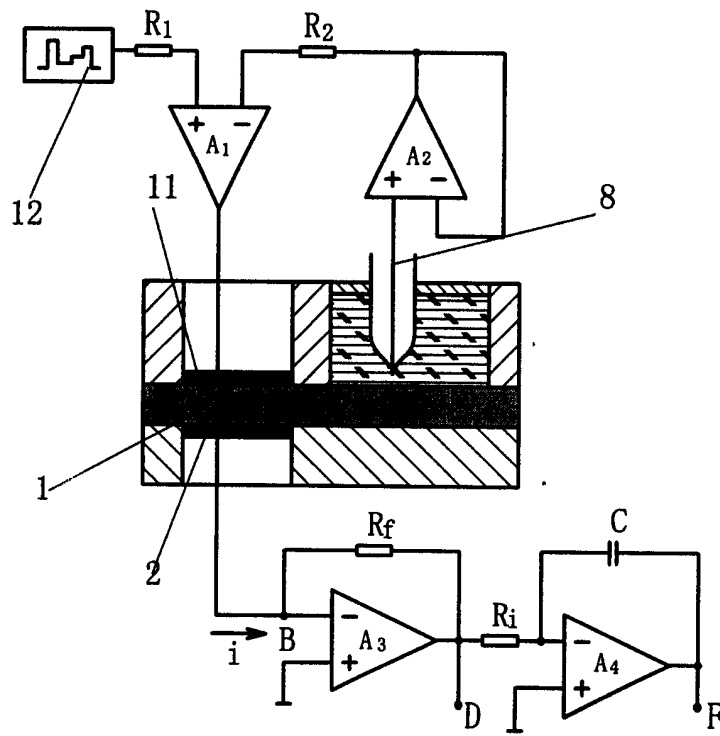


图 2

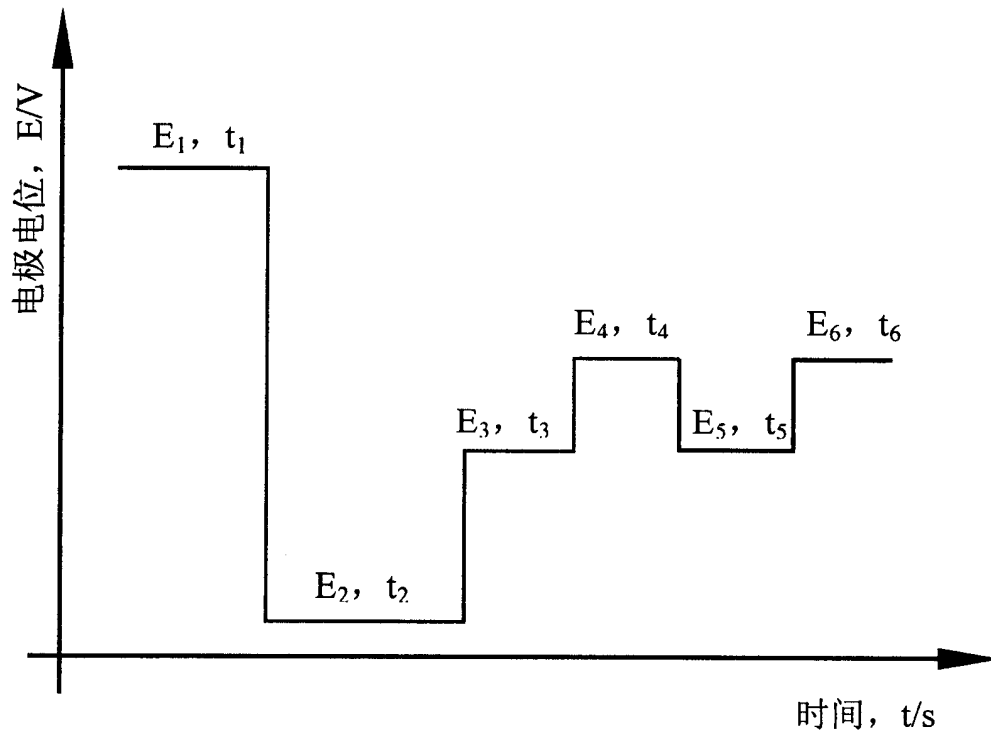


图 3

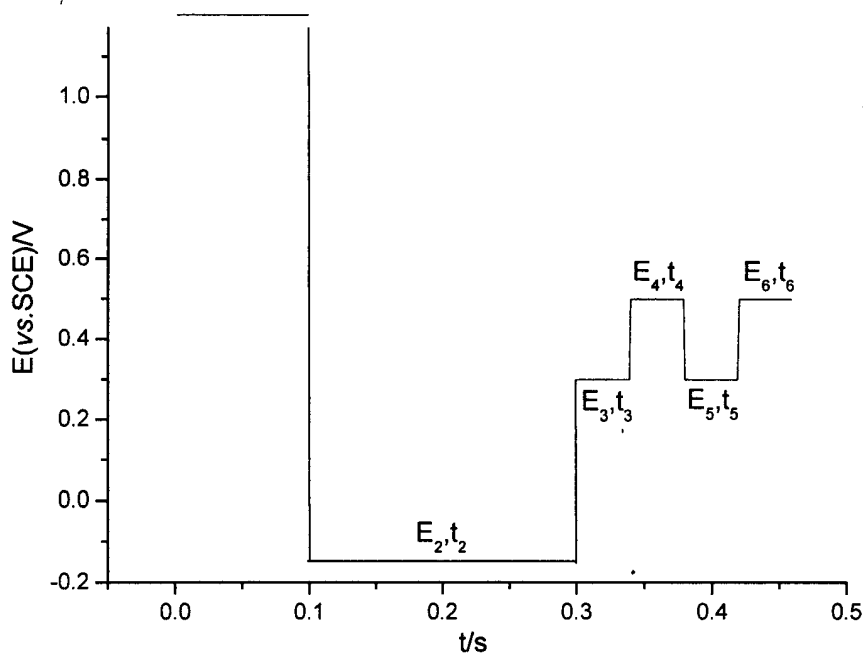


图 4

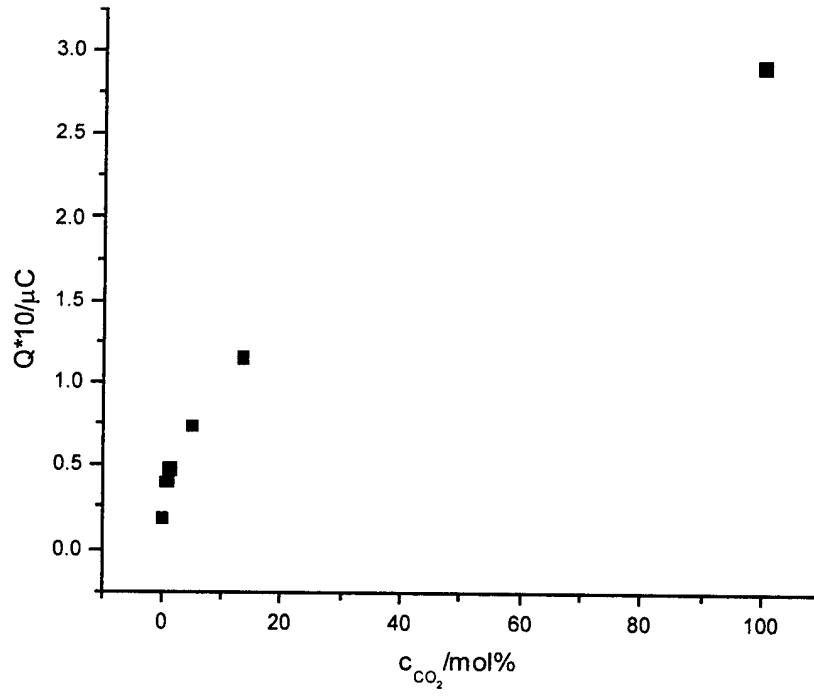


图 5

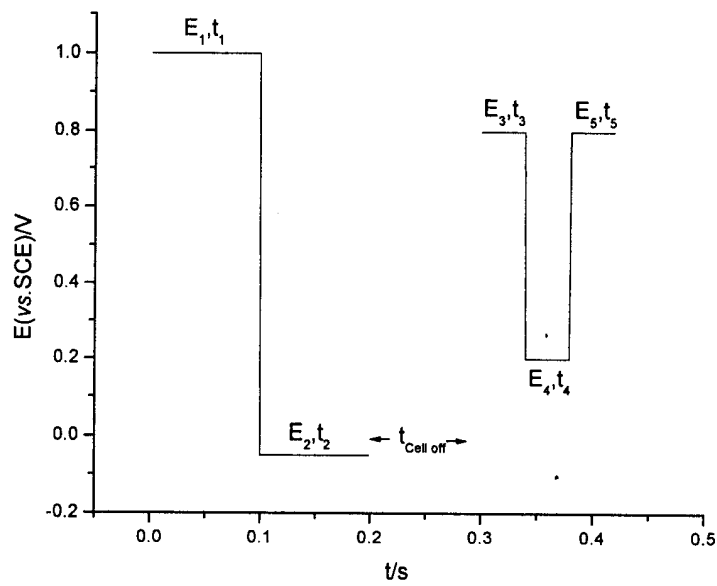


图 6

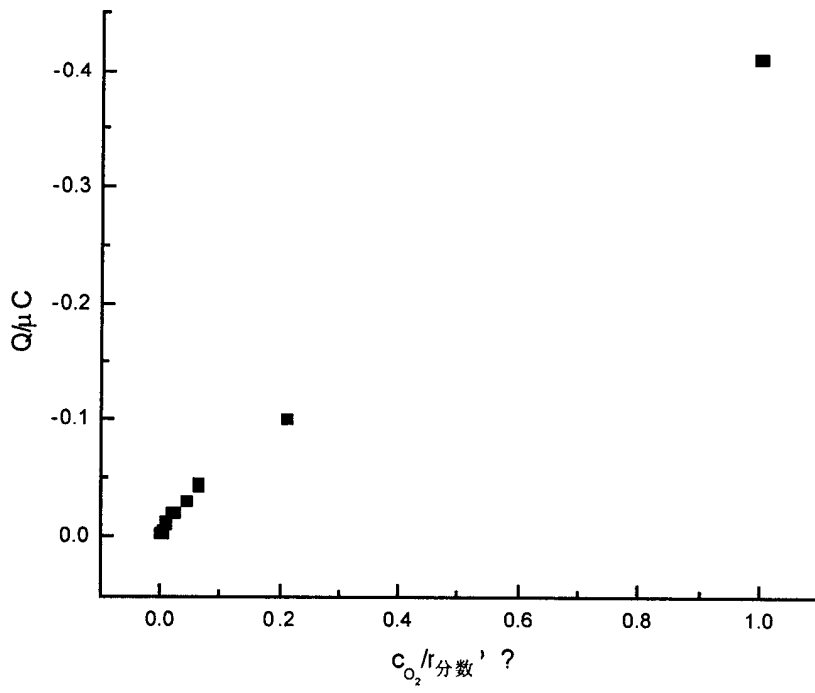


图 7

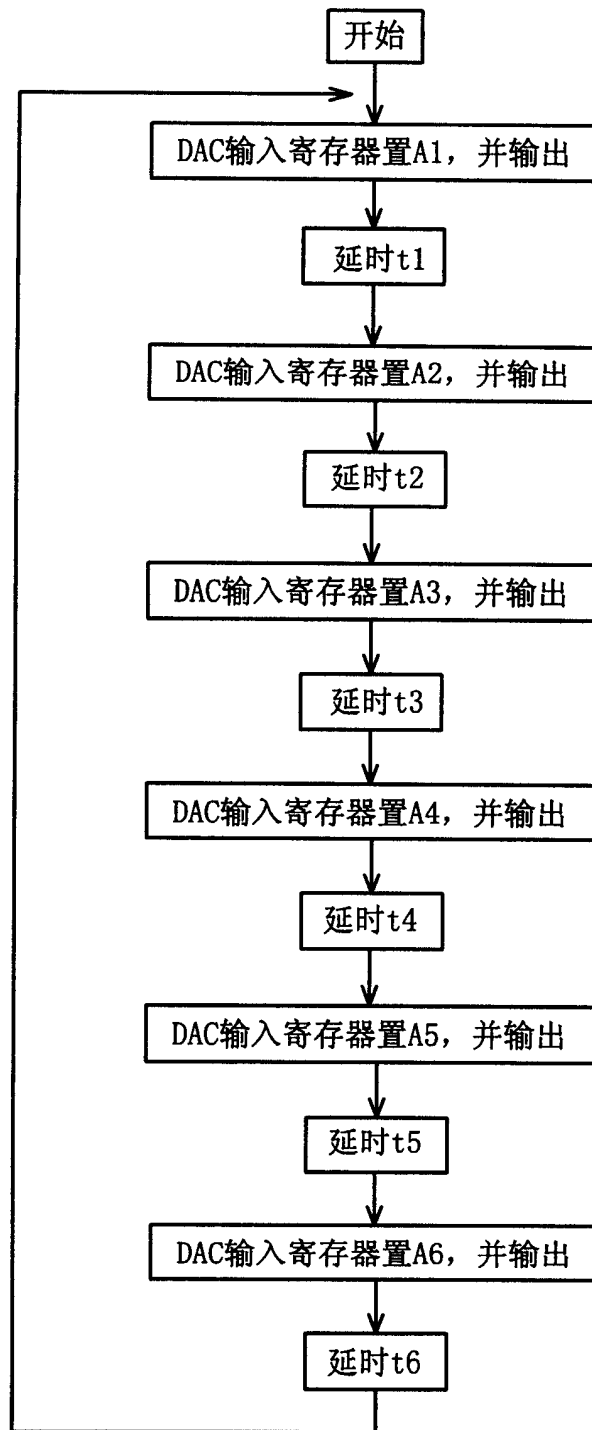


图 8