

基于随机共振和微纳传感器阵列的六氟化硫检测方法研究

惠国华

(浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州 310035)

摘 要 建立了一种基于随机共振和微纳传感器阵列的六氟化硫气体检测方法。使用两个 360 μm 极间距离的微纳传感器构成的阵列结合随机共振算法, 在室温常压, 相对湿度 70% 的条件下检测 3.0 ~ 24 g/m^3 SF_6 气体及纯 SF_6 气体, 以信噪比极大值实现各浓度 SF_6 气体的区分。传感器工作于微电离平衡状态, 检测过程中无有害气体产生, 安全性较高。为检验该方法的实用性, 依据国家标准在温度 20 $^\circ\text{C}$ 、相对湿度 70% 和常压条件下模拟现场检测 3.0 ~ 12 g/m^3 SF_6 气体, 结果表明: 本方法具有较好的重复性和实用性。

关键词 六氟化硫; 微纳传感器; 随机共振

1 引言

六氟化硫 (SF_6) 气体在工业中具有广泛的应用。我国国家标准^[1,2]和行业标准^[3,4]对工作环境中的 SF_6 气体进行了严格的要求: 工作区空气中 SF_6 气体含量不得超过 6 g/m^3 , 工作人员进入 SF_6 配电装置室, 必须先通风 15 min, 并用检漏仪测量 SF_6 气体含量。 SF_6 气体在高电压等条件下产生电离, 生成有毒硫化物和氟化物^[5,6], 对人体毒害极大。

SF_6 气体检测方法主要有气相色谱法^[7]、气相色谱-质谱联用法^[8]、红外光谱吸收法^[9]、紫外光照射电离法^[10]及气体热传导法^[11]等。气相色谱法、气-质联用法的检测结果精确, 但检测仪器体积庞大, 不利于现场使用。紫外光照射电离法本身就会导致 SF_6 气体的分解, 生成有毒产物。有的方法仪器设备成本较高, 如气相色谱法、红外光谱吸收法等。因此, 对检测效果好、成本低廉、方便携带的新型 SF_6 气体检测设备需求迫切。

本研究采用微纳气敏传感器阵列结合双稳态随机共振数据处理方法, 实现了 SF_6 的定量检测。在模拟现场条件下, 检测系统重现性良好, 具有较好的实用性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

54641A 示波器 (美国安捷伦公司); Polipower 交流电源 (丹麦); QJ6005 直流稳压电源 (宁波中策电子股份有限公司); 206-pH1 型 pH 计 (德国 Testo 公司); VC890D 数字万用表 (深圳胜利高电子科技有限公司); 0 ~ 1200 V 连续可调高压直流电源。所用试剂均为分析纯, 水为去离子水。

2.2 实验检测传感器及总体装置

微纳气敏传感器由纳米碳管电极和铝板电极构成, 在纳米碳管电极上覆盖绝缘薄膜, 切除应用气体检测部分的薄膜使此部分的纳米碳管露出, 再将铝电极覆盖在薄膜之上制成微纳气敏传感器^[12], 如图 1 所示。将微纳传感器极间距离调整为 360 μm , 在 SF_6 检测中, 采用两个微纳传感器构成的阵列获取响应信号, 分别作为阳极传感器与阴极传感器。传感器阵列固定于 500 mL 气室内, 检测信号经采集板传输至计算机保存, 检测系统如图 2 所示。

2.3 双稳态随机共振模型

随机共振现象是非线性动力系统中的一种反直观的现象^[13], 双稳态随机共振包括: 非线性系统、弱信号和噪声源, 以朗之万方程进行描述如下:

2009-08-20 收稿; 2009-12-16 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 3040000461) 资助项目

* E-mail: kanasola@sina.com

$$dx(t)/dt = -dV(x)/dx + A\cos(\omega t + \varphi) + \xi(t) \tag{1}$$

式中, $V(x)$ 是非线性的对称势函数。 A 和 ω 分别是信号的幅值和频率。 $\xi(t)$ 为高斯白噪声, 其自相关函数为 $E[\xi(t)\xi(0)] = 2D\delta(t)$ 。 D 为噪声强度, 双稳态势函数表示为 $V(x) = -0.5ax^2 + 0.25bx^4$ ($a = b = 1$ 时, 如图 3 所示)。朗之万方程描述的是一个过阻尼的布朗运动。当 $A = 0$ 和 $D = 0$ 时, 系统的势垒高度为 $\Delta V = a^2/4b$, 在稳态点 $x = \pm\sqrt{a/b}$ 处有两个势阱。

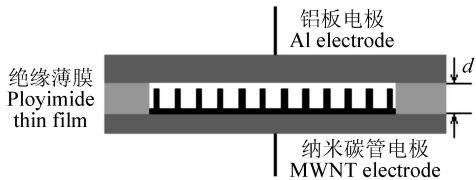


图 1 微纳传感器结构示意图
Fig 1 Structure of miniaturized sensor

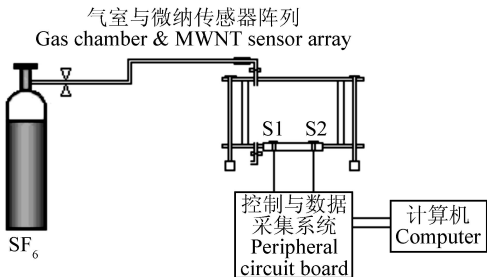


图 2 检测系统示意图
Fig 2 Experimental setup

当 $A = C = 0$ 时, 系统在 $x = \pm\sqrt{a/b} = \pm 1$ 和 $x = 0$ 的位置有两个势阱点和一个势垒点。若质点位于某一势阱, 如果 $A \neq 0$ 系统平衡被打破, 势阱在信号的驱动下按照周期 ω 发生倾斜变化; 当驱动信号周期为常数时, 质点不会在两个稳态之间跃迁。双稳态的临界值 A_c 由以下条件得:

$$\begin{cases} U(x, t) = V(x) - xA\cos(\omega t) \\ U'(x, t) = -ax + bx^3 - A_c = 0 \\ U''(x, t) = -a + 3bx^2 = 0 \end{cases} \tag{2}$$

如 $A < A_c$, 质点将在势阱附近做局域周期简谐振动。当系统中施加噪声的情况下, 随着 D 的逐渐增加, 在信号和噪声的共同作用下, 势阱的倾斜度越来越大, 导致质点克服势垒, 从原来所处的势阱跃迁到另一个势阱。

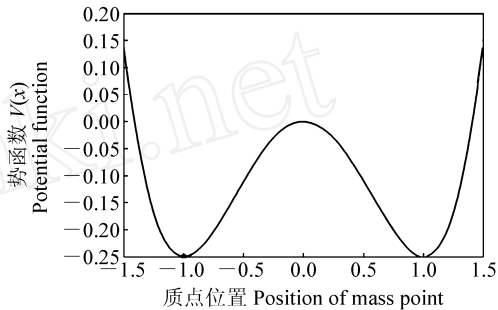


图 3 双稳态势函数 ($a = b = 1$)
Fig 3 Bistable potential function ($a = b = 1$)

3 结果与讨论

3.1 SF₆ 气体检测实验及传感器阵列响应

在室温常压、相对湿度 70% 的条件下, 将 3.0 g/m^3 SF_6 气体注入气室。逐渐增加传感器极间电压, 记录传感器阵列的响应, 重复测量 5 次并取平均值, 作为 3.0 g/m^3 SF_6 气体的响应。用相同的方法, 分别得到 $3.6, 4.2, 4.8, 6.0, 12, 18$ 和 24 g/m^3 SF_6 气体以及纯 SF_6 气体的响应。图 4 为微纳传感器阵列对各浓度 SF_6 气体的响应。

图 4a 中, 阳极微纳传感器对各浓度的 SF_6 气体具有分辨能力。在极间电压 $200 \sim 250 \text{ V}$ 下传感器尚处于不稳定状态, 各浓度气体的非自持放电 $I-V$ 曲线相互缠绕。在 $300 \sim 350 \text{ V}$ 极间电压下, 4.2 和 4.8 g/m^3 两种浓度气体曲线不易区分; 当极间电压超过 350 V , 5 种浓度气体可以明显的区分开。图 4b 显示, 阴极微纳传感器对 5 种浓度的 SF_6 气体在极间电压达到约 270 V 后就可以区分开, 同极间电压下最大差值为几微安。图 4c 和 4d 分别显示了阳极、阴极传感器对各浓度 SF_6 混合气体以及纯 SF_6 气体的响应。在相同极间电压下产生的放电电流比图 4a 和 4b 明显增加; 在极间电压 $200 \sim 250 \text{ V}$ 下, 4 种浓度气体的 $I-V$ 曲线也出现了缠绕的现象。当电压超过 300 V 时, 气体浓度梯度在 $I-V$ 曲线上得到体现; 纯 SF_6 气体的 $I-V$ 曲线变化较小, 明显区别于其它混合气体的 $I-V$ 曲线。这是因为纯 SF_6 气体具有良好的绝缘灭弧性质, 不易被电离产生放电电流; 当与空气混合以后, 空气容易被电离并且其中含有水蒸气, 导致在电极间产生自由电子, 引起电子雪崩和放电^[14]。因此, SF_6 混合气比纯 SF_6 具有更高的放电电流。

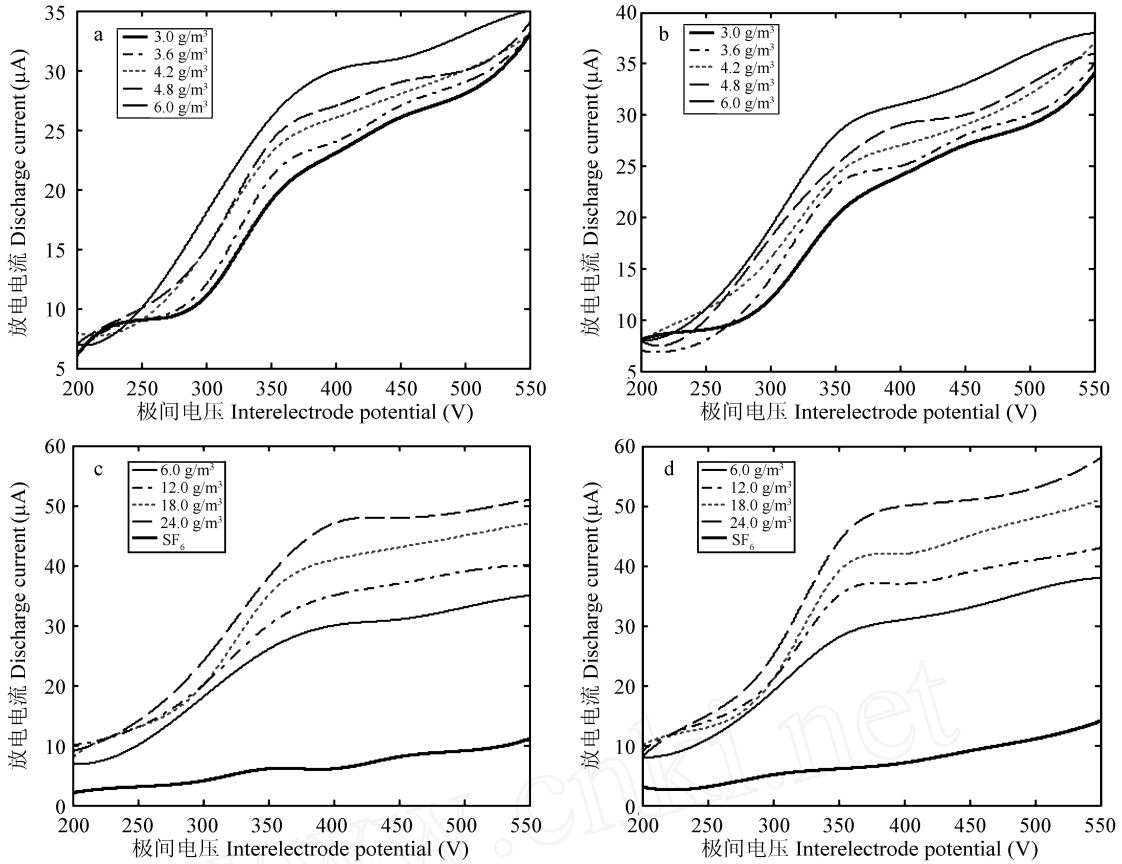


图 4 传感器阵列中各传感器对不同浓度 SF_6 气体的响应

Fig 4 Response of sensor array to SF_6 of various concentrations

3 2 双稳态随机共振浓度检测结果

设曲线 x 和 y 分别为阳极、阴极传感器对同一浓度 SF_6 气体的 I - V 曲线,将传感器阵列响应曲线 σ 定义为: $\sigma = x + y$,计算各浓度气体的响应曲线,输入双稳态随机共振系统计算信噪比曲线。

图 5 所示所有气体的信噪比曲线均在同一噪声强度下达到极大值,高浓度 SF_6 气体相应的信噪比极大值较大。 $3.0 \sim 6.0 \text{ g/m}^3$ 气体的信噪比极大值分布于 $-71 \sim -68.5$,浓度梯度与信噪比极大值梯度相对应,纯 SF_6 气体的信噪比极大值位于 12 与 $18 \text{ g/m}^3 \text{ SF}_6$ 气体之间。

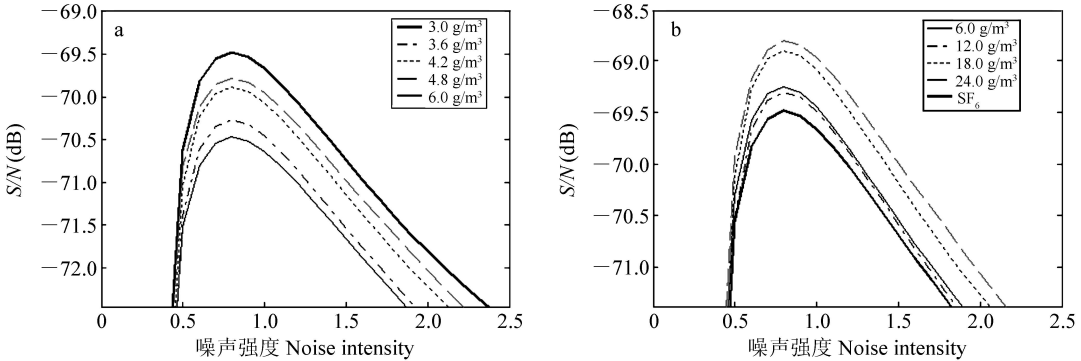


图 5 随机共振法检测不同浓度 SF_6 气体

Fig 5 Detecting results of SF_6 by stochastic resonance

3 3 模拟现场检测结果

国家标准与行业标准^[1~4]严格规定了 SF_6 设备工作条件,夏季的排风温度不宜高于 45°C ,进风和排风的温差不宜大于 15°C ;在采暖地区,控制室采暖计算温度为 18°C ,严寒地区的采暖计算温度为

5。空气相对湿度不应超过 90%。本研究组曾报道气敏传感器工作的最佳区域:温度 7~23℃,湿度 58%~75%^[15]。本研究在 20℃、相对湿度 70%及常压的条件下,对 5 种浓度 SF₆ 气体进行了模拟检测,每种浓度测量 5 次,分别输入随机共振系统计算信噪比极大值。表 1 为 5 种浓度 SF₆ 气体的检测结果,说明本系统具有较好的重复性和实用性。

比较气相色谱法、红外光谱吸收法、紫外光电离分解法以及气体热传导法等已有技术,本方法具有无需预热、检测快速、精度高、重复性好、无毒害等特点,且稳定可靠,无需定期校正。

3.4 实验残余气体分析及传感器寿命

电力行业标准规定 SF₆ 分解的毒性产物可以通过吸附剂、酸溶液或碱溶液化学反应的方法去除^[4]。SO₂ 和 HF 是 SF₆ 气体特征性分解产物。将残余气体通入密闭的装有少量去离子水的塑料容器中,使用 pH 计测得通入前去离子水的 pH=7.78,通入后 pH=7.81,结果表明,未产生 SO₂ 和 HF 毒性气体。微纳传感器的寿命取决于其表面的纳米碳管膜的情况,在室温,湿度 70%的常压条件下保存 180 d 无明显变化。

致谢 感谢浙江大学生物医学工程与仪器科学学院陈裕泉和河南农业大学理学院吴莉莉的指导和帮助。

References

1 Code for Design of 10 kV & Under Electric Substation (10 kV 及以下变电所设计规范), GB50053-1994

2 The Guide for Processing and Measuring SF₆ Gas in Power Apparatus(六氟化硫电气设备中气体管理和检测导则), GB/T8905-1996

3 Working Regulation of Power Safety (The Electric Part of Power Plant and Substation) (电业安全工作规程 (发电厂和变电所电气部分)), DL408-1991

4 Safety and Protection Rules for Operation, Test and Maintenance Personnel of SF₆ in Electrical Apparatus(六氟化硫电气设备运行、试验及检修人员安全防护细则), DL-T639-1997

5 Griffin G D, Sauers I, Christoprou L G, Easterly C E, Walsh P. J. IEEE Trans Electr Insul, 1983, 18: 551~552

6 Tsai W T. J. Fluorine Chem., 2007, 128: 1345~1352

7 SONG Xin-Kui (宋新魁), GUAN Shi-Zhong (关世忠). Chinese Journal of Sanitary Inspection (中国卫生检验杂志), 2001, 11 (3): 331~332

8 WEI Gui-Huan (韦桂欢), ZHANG Hong-Bin (张洪彬), YUAN Xia (原霞). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society (质谱学报), 2003, 24 (2): 359~362

9 WANG Dong-Fang (王东方), WEI Qing-Nong (魏庆农), LI Shi-Sheng (刘世胜), FANG Wu (方武), FENG Wei-Wei (冯巍巍). Journal of Atmospheric and Environmental Optics (大气与环境光学学报), 2008, 3 (2): 139~141

10 WANG Xiao-Li (王晓丽), ZHANG Zhong (张重). Journal of Changchun University of Science and Technology (长春理工大学学报), 2005, 28 (2): 36~39

11 PAN Xiao-Qing (潘小青), LI Qing-Cheng (刘庆成). Journal of East China Institute of Technology (东华理工学院学报), 2004, 27 (1): 89~93

12 HUI Guo-Hua (惠国华), WU Li-Li (吴莉莉), PAN Min (潘敏), CHEN Yu-Quan (陈裕泉), LI Ting (李婷), ZHANG Xiao-Bin (张孝彬). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2006, 34 (12): 1813~1816

13 Wang Y, Li Q S, Luo J. Biophysical Chemistry, 2009, 142 (1-3): 40~45

14 Sadiq Y, (Yütel) Kurt H, Albarzanji A O, Alekperov S D, Salamov B G. Solid-State Electronics, 2009, 53 (9): 1009~1015

15 Hui G H, Wu L L, Pan M, Chen Y Q, Li T, Zhang X B. Meas Sci Technol, 2006, 17: 2799~2805

表 1 模拟现场检测结果

Table 1 Results of simulating field-detection

浓度 Concentration (g/m ³)	信噪比极大值的平均值 Average of (S/N) _{max}	RSD (%)
3.0	-70.478	0.026
3.6	-70.236	0.054
4.8	-69.764	0.021
6.0	-69.479	0.016
12.0	-69.292	0.052

Detection of Sulfur Hexafluoride Based on Stochastic Resonance and Miniaturized Sensor Array

HUI Guo-Hua

(College of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035)

Abstract A sulfur hexafluoride (SF_6) detecting method based on stochastic resonance and miniaturized sensor array was proposed. A sensor array, including two miniaturized gas sensors with $360\text{ }\mu\text{m}$ interelectrode distance, combined with stochastic resonance algorithm was adopted for SF_6 detection. Under the conditions of room temperature, normal pressure, and 70% relative humidity, detecting experiments of SF_6 in eight concentrations (ranging from 3.0 g/m^3 to 24 g/m^3) and pure SF_6 gas were conducted. SF_6 gas in various concentrations could be distinguished by signal-to-noise ratio maximums. The miniaturized gas sensor worked in its micro-ionization balance state and no poisonous gas was generated during detection, which was safe for the operators. To validate the practicability of the system, simulating field detection of SF_6 gas in five concentrations (ranging from 3.0 g/m^3 to 12 g/m^3) was carried out under the conditions of 20°C temperature, 70% relative humidity, and normal pressure. The results demonstrated the proposed method presented good repeatability and practical application value.

Keywords Sulfur hexafluoride; Miniaturized sensor; Stochastic resonance

(Received 20 August 2009; accepted 16 December 2009)

安捷伦助力中国蛋白质组研究，金牌赞助 “2010蛋白质组学与疾病”专题研讨会

蛋白质组学研究是我国目前生命科学研究的前沿和重点研究项目，“十一五”期间我国蛋白质组学研究取得多项重大成果，以北京蛋白质组研究中心为代表的国内科研机构更是将我国蛋白质组研究提升到世界领先地位！2009年9月科技部中国生物技术发展中心在深圳组织召开了有关蛋白质组研究战略研讨会，标志着“十二五”发展战略规划蛋白质组研究项目正式启动！我国的蛋白质组研究将迎来一个新的发展机遇期。

为了积极促进我国蛋白质组学的研究与发展，中国生物化学与分子生物学会蛋白质组学专业委会主办、北京蛋白质组研究中心和德国慕尼黑国际博览集团承办的“2010蛋白质组学与疾病”专题研讨会定于9月16~18日慕尼黑上海分析生化展期间在上海新国际博览中心召开。

此次研讨会由北京蛋白质组研究中心技术总监钱小红教授担任会议主席，中国生物化学与分子生物学会蛋白质组学专业委员会主任贺福初院士担任名誉主席。大会将重点围绕蛋白质组学及其在疾病研究中的应用取得的新进展进行研讨。演讲嘉宾将包括：中南大学湘雅医院院长陈主初教授，复旦大学化学系杨芃原教授，中国协和医科大学赵晓航研究员，北京蛋白质组研究中心魏开华研究员，徐平研究员，姜颖副研究员等。

安捷伦科技公司作为大会的金牌赞助商将全程支持此次大会的召开。在同期举办的 analytica China 慕尼黑上海分析生化展上，安捷伦科技公司也将向广大用户全面展示包括在蛋白质组学与疾病研究领域的高端仪器在内的各类仪器产品以及“以先进的技术和整体解决方案为用户提供一站式服务”的理念。欢迎届时参观安捷伦科技的展台 1202。

“2010蛋白质组学与疾病”专题研讨会：<http://www.a-c.cn/ac/Conference/Proteomics/>