

物理原理在气体检测中的应用

吴孔宝

(北京农业工程大学基础科学部,北京 100083)

根据作者近年研制小型瓦斯检测器的情况和查阅到的国内外资料,概述了气体检测技术在经济建设中的重要意义,分析了气体检测中的若干方法及有关的物理原理,介绍了国内外在该领域中新近采用的“光电离”、“光催化”、“激光和微电脑应用”、“电子连续截断法”等物理新技术和新方法。

一、气体检测技术在经济建设中的重要意义

1. 气体检测技术在工业上的应用

冶金工业中的钢、铁、合金及其他材料中碳和硫的测量,金属材料微量气体的分析;化学工业中化肥生产的过程必须及时地严格控制各个工序中成分的变化;石油工业中有大量的甲烷、丙烷、丁烷、乙烯需要分析;机械工业中所采用的控制气氛和碳势自动控制技术是近代热处理技术中的新工艺,这就需要连续测定气氛中二氧化碳的含量;内燃机车和汽车中碳氢化合物、一氧化碳、二氧化碳等排出气的测量;矿井中瓦斯(主要成分是以甲烷为主的烃类气体),在一定的浓度下,可以使人窒息,也可速燃和爆炸,这就需要及时监测瓦斯的浓度。

2. 气体检测技术在现代化大农业中的应用

(1) 生物工程中的光能利用

农作物是生产谷物的机器。它利用太阳能进行光合作用,把从空气中吸收的二氧化碳和从根部吸收的水分合成碳水化合物。作物光合作用的研究是提高产量的关键。只有连续地监测二氧化碳的含量,我们才有可能比较精确地研究作物的光合作用。

(2) 作物栽培中的二氧化碳施肥

如果作物所得到的光、水、肥料足够充分,则其产量就有可能受 CO_2 量的影响。及时增

加空气中 CO_2 含量,就有可能增产,这相当于施肥的效果,称为二氧化碳施肥。在这项工作中,需要 CO_2 气体分析仪作指导。

(3) 在畜牧和食品工业中的应用

农业建筑与畜牧工程中,需要及时检测鸡舍和牛棚中硫化氢 (H_2S)、二氧化碳 (CO_2) 等的含量,因为当这些气体的浓度超过一定数量时,禽畜就会情绪不安,影响生长、发育,甚至患病。

食品工程中,当粮仓中的 CO_2 浓度超过某一指标时,粮食就会霉烂变质。目前粮食部门采用自然绝氧化法控制粮仓中的 CO_2 浓度,用 CO_2 气体分析仪可以解决这个问题。在水果、蔬菜贮存方面,要想长期贮存苹果、西红柿、香蕉等,必须使 CO_2 的含量保持在 30% 左右,才能使水果的“呼吸”达到平衡,这里气体的监测也是十分必要的。

(4) 在农村能源工程中的应用

当前乡村广泛使用的沼气,其主要成分是甲烷,在生产及使用这种可燃气体时,也要进行有效的检测。

3. 气体检测技术在环境保护和人民生活方面的应用

随着各种化工厂的开工,各种天然气、煤气、液化气的开发和使用,空气污染和气体泄漏的检测及报警也越来越重要。众所周知,一氧化碳是一种能够侵害血液、神经的有毒气体,长期接触低浓度的一氧化碳,对人体的心血管系

统、神经系统都会产生强烈的毒害作用。

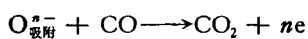
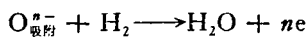
此外,潜艇和飞船中 CO_2 浓度的连续自动监测,导弹发射场散落物质的分析,核电站反应堆循环气体中水气、 CO_2 、 CH_4 的测量,战场上分析敌人施放的毒气都是非常重要的问题。

总之,气体的检测是关系到现代化建设和人民生活的至关重要的问题,正因为这样,国内外的科技人员都在这一领域作了长期的试验及研究工作,研制成功各式各样的气体检测和分析仪器,下面就一些主要的检测方法及其应用的物理原理作一概述。

二、气体检测的主要方法及其物理原理

1. 气敏式气体检测器——半导体原理的应用

这种仪器采用电阻控制型气敏元件作为传感器。当N型半导体气敏传感器的表面在空气中吸附氧分子并从半导体表面获得电子而形成 O_2^- , O^- , O^{2-} 等的受主型表面能级,结果表面电阻增加。如果 H_2 或 CO 等还原性气体作为被检测气体与气敏器件表面接触时,这些气体与氧进行如下反应:



因此,被氧原子捕获的电子重新回到半导体中去,引起表面电阻下降。利用这种表面电阻的变化,再通过电子学方法,即可实现对可燃气的检测。除了这种表面电阻控制型气敏传感器之

外,还有体电阻控制型的气敏元件,其基本物理原理是当它与被检测气体接触后,气敏材料的晶体结构发生变化,使体电阻变化,这里不作详述^[1,2]。

气敏式气体检测器的工作原理如图1所示。图中 BG_1 和 BG_2 组成射极耦合触发器,它具有两个稳定状态: BG_1 截止, BG_2 导通(或 BG_1 导通, BG_2 截止)。当把气敏传感器接入 BG_1 基极回路中时,一旦被测气体接触它,其阻值减小,使 BG_1 基极电流增加。当被测气体浓度达到报警浓度时,射极耦合触发器翻转,由 BG_2 导通 (BG_1 截止) 状态变为 BG_1 导通 (BG_2 截止), K 点电位变低,导致 BG_3 导通,从而使继电器 J 吸合,接通指示灯,发出闪光警报。当被测气体浓度下降时,气敏传感器电阻阻值增加,触发器复原,继电器 J 释放,报警解除。

2. 热效式气体检测器——电导和电桥的应用

这种仪器的工作原理如图2所示。电桥电路由 R_1, R_2, R_3, R_4 等电阻元件组成。其中 R_1 是工作元件, R_2 是补偿元件, R_3, R_4 是阻值相同的电阻。当电桥供电后,若无瓦斯,电桥平衡, $R_1/R_2 = R_3/R_4$, 对角电路中无电压输出, $V_1 = 0$; 当有瓦斯时,电阻 R_1 增大,电桥不平衡, $R_1/R_2 > R_3/R_4$, 对角电路有电压输出, $V_1 > 0$ 。

R_1 和 R_2 都是由特性相同的铂丝绕成螺旋形,其外表都涂上一层白色的 Al_2O_3 多孔体粉末,称为载体。在 R_1 上再涂上一层催化剂(钯)

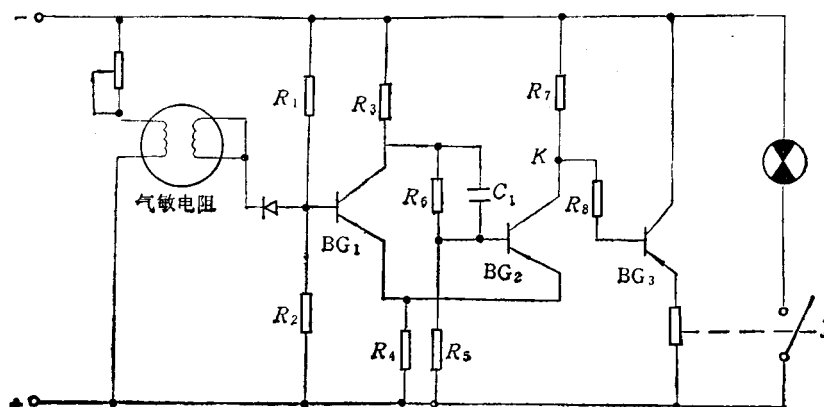


图1 气敏式气体报警器

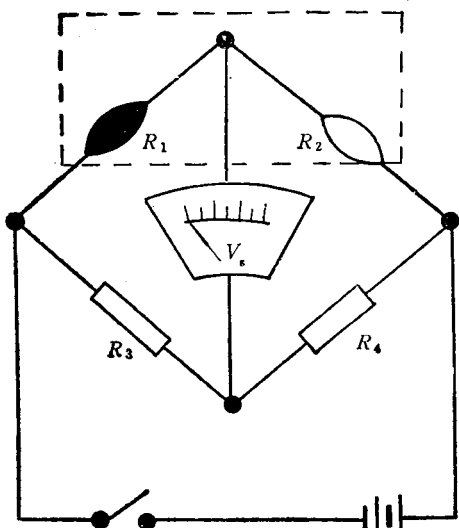


图2 热效式气体检测器电路原理图

变成黑色， R_1 称为黑元件，而 R_2 称为白元件。黑元件在通电并遇有低浓度瓦斯时，在其表面的瓦斯呈无焰燃烧状态，产生的热量使黑元件的温度升高，其电阻值增大。白元件因无催化剂，所以瓦斯不能在其表面燃烧，它仅起补偿平衡作用。

采用催化燃烧热效原理的检测器，在低浓度瓦斯时，精度很高，而且不受其他可燃气体和灰尘的影响。重庆煤炭研究所生产的 AZ-81 型瓦斯报警仪就是根据热效原理制成的，测量范围为 0—5% CH_4 ，测量误差在 0.1% 以下。

热效式瓦斯检测器的主要问题是黑白元件容易老化，影响检测精度和仪器的使用寿命。

3. 热导式气体测定仪——气体热导率的应用

热导式气体测定仪的电路结构也是采用惠斯登电桥，如图 3 所示。它是利用有害气体的

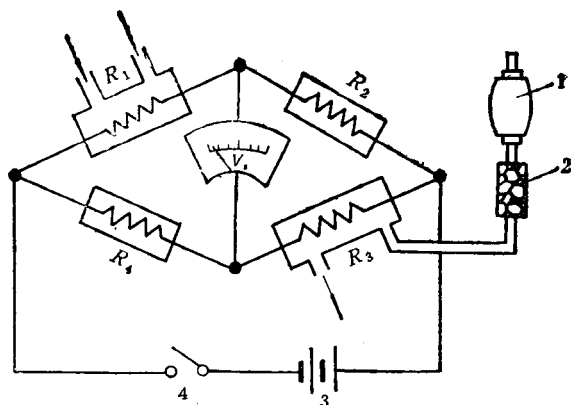


图3 热导式气体检测器电路示意图

1——吸气球； 2——吸气管； 3——电源； 4——开关

导热系数与空气不同来测定其浓度的。某些气体的导热系数如表 1 所示。

直接测定气体的导热系数比较复杂，但是我们可以把导热系数的差异转化为电阻的变化。为此，把被测气体送入气室，使用热敏电阻、铂丝或钨丝等热敏元件，用恒定电流加热到某一温度，如果被测气体的导热系数较高，则热敏元件的热量容易散发，其温度降低，电阻值也就减少。由被测气体导热系数变化而引起热敏元件阻值变化，可用惠斯登电桥测得。热导式工作元件 R_1 和 R_3 置于室内，而比较元件 R_2 和 R_4 放在纯洁空气室内。在这种条件下，工作元件的温度变化仅与各气室内的导热条件有关，即决定于各气室内混合气体的导热率。由于被测气体的导热系数与空气不同，所以热敏元件温度变化产生的电阻差与被测气体的浓度成正比。当室内充入纯洁空气时，电桥处于平衡状态： $R_1/R_2 = R_4/R_3$ ，对角电路无电压输

表1 某些气体的导热系数 ($\times 10^4 \text{W/m} \cdot \text{K}$)

温度(K)	气体				
	空气	二氧化碳	甲烷	氮气	氧气
300	2.62	1.66	3.42	2.59	2.66
400	3.38	2.43	4.93	3.27	3.30
500	4.07	3.25	6.68	3.89	4.12
600	4.69	4.07	8.52	4.46	4.73
700	5.24	4.81	10.46	4.98	5.28

出 ($V_1 = 0$)。当室内含有被测气体时, R_1 和 R_2 的温度变化, $R_1/R_2 \neq R_1/R_2$, 这时对角电路的电压输出 V_1 正比于室内被测气体的浓度。

热导式气体测定仪可以测定各种浓度(0—100%), 但精度不如热效式的。常州红旗仪表厂生产的 LRD-1 型热导式瓦斯检定器即属此

类^[3]。

4. 光学瓦斯检测器——光干涉原理的应用

采用光干涉法, 可以测定甲烷、二氧化碳以及某些其他气体的浓度。这种仪器携带方便、操作简单、安全可靠, 并且具有足够的精度。其测量范围为 0—10% (精度 0.01%) 和 0—100% (精度 0.1%)。仪器的光学系统如图 4 所示。

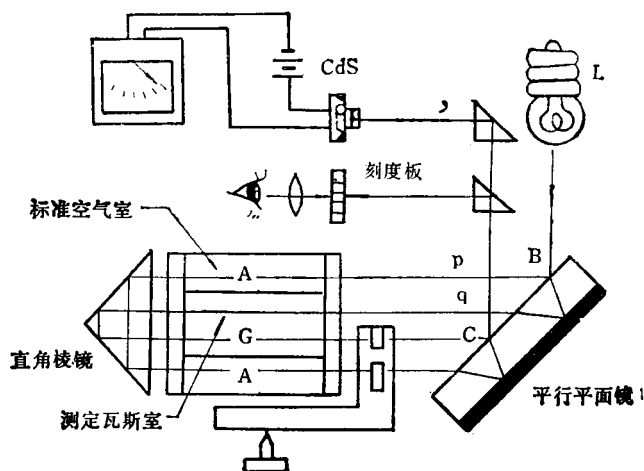


图 4 光学瓦斯检测器原理图

它的工作原理是: 由光源 L 发出的光在平行平面镜的表面 B 点分为 p, q 两条光线, 其中一条光线 p 往返于标准气室 A, 另一条光线 q 往返于待测气室 G 到达 C 点。从 B 点分开的两束光由于通过不同密度的气体介质, 其折射率不同, 因光程不同而产生干涉条纹。将瓦斯引入气室, 在瓦斯气体中往返的光线 q 依据瓦斯浓度的大小以不同的光程到达 C 点与 p 相遇形成不同的光程差, 使干涉条纹产生移动。测定瓦斯量的方法是, 将条纹移动量直接投影到放大镜中的刻度板上, 用肉眼直接测量, 或者采用光电导元件 (CdS), 通过光电转换, 由仪表显示出来¹⁾。

5. 红外气体分析仪——红外光谱学的应用

红外气体分析仪的基本理论依据是, 不同气体在红外辐射波段具有不同的选择吸收特性, 在一定浓度范围内, 吸收值与气体浓度呈线性关系, 根据吸光度定量分析样品中气体的浓度。

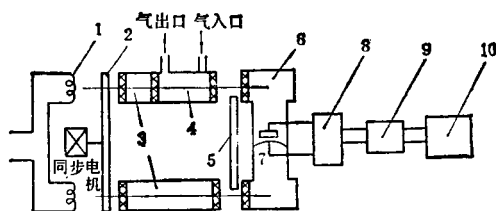


图 5 红外气体分析仪原理图

1. 辐射丝; 2. 斩波器; 3. 滤波室; 4. 工作室;
5. 调零挡板; 6. 检测室; 7. 微音器; 8. 前置级;
9. 放大器; 10. 二次仪表

仪器的结构原理如图 5 所示。辐射丝 1 发出红外光, 在由同步电机带动的斩波器 2 的切割下变成 125Hz 的断续光束。一束光经滤波室 3 和工作室 4, 进入检测室 6; 另一束经滤波室 3, 进入检测室 6。当工作室中无待测气体时(如通氮气), 入射在检测室中微音器 7 两侧的光能量相等, 所以充在检测室里的被测气体

1) 日本北海道东科计器株式会社, TC-80DN 型集中监视用瓦斯检测器技术说明书。

在两侧吸收红外辐射后产生的热能相等,由气体膨胀而同时作用于微音器薄膜两侧的压力脉冲也相等,无信号输出;若工作室中有待测气体通过,则有信号输出,工作室中待测气体浓度越大,信号输出越大。

红外气体分析仪有着广泛的用途,因为它有许多优点:

(1) 分析对象广泛:在红外波段范围内有吸收峰的任何物质,都可以用气体分析仪进行分析。

(2) 灵敏度高,量程广:分析的最小浓度为百万分之一,最大浓度为百分之百。

(3) 反应速度快:一般仅需 0.1—0.5s。

(4) 精度高:一般为 2—3 级精度,必要时还可做成 0.5—1 级精度。

(5) 连续分析和自动控制:能长期连续不断地监视工业流程中气体浓度的任何瞬间变化。

以上介绍的各种气体检测方法,基本上都是物理原理的应用。除这些方法外,还有定电位电解法、置换汞法、气相色谱法等根据化学原理而设计的检测方法,这里不再赘述。

根据物理原理设计的气体分析仪器,其探头(传感器部分)一般不与被测气体参与化学反应,而是利用被测气体的某些物理特性(如热导、折射率、红外吸收峰等)来实现其浓度的检测,因而可以提高检测精度和延长仪器的使用寿命。

随着科学技术的发展,在气体检测领域,又不断出现一些新技术和新方法,下面就笔者了解到的一些情况作一简介。

三、气体检测中的若干新技术、新方法

1. 光电离气体检测仪——光电离方法的应用

据报道,复旦大学电光源研究所朱绍龙和复旦大学科学仪器厂华英捷等近几年研制成功便携式光电离有害气体检测仪。这种仪器是根据真空紫外光电离原理设计而成,具有结构简单、使用方便、可测气体种类多、检测浓度范围

大、适合有机气体的检测等特点。其工作原理是:在能量足够大的光子辐照下,气体分子(R)有可能吸收光子而被电离,形成正离子(R^+),即 $R + h\nu \rightarrow R^+ + e$ 。这过程称为光电离。在通常条件下,光电离形成的离子数与气体分子浓度有关,因此用适当的方式收集离子流,就可知道相应的气体分子浓度。

当光子能量大于气体分子的电离能时,气体分子有可能被电离。在一般情况下,对人体有害的气体分子电离能为 8—11eV,而组成正常空气分子的电离能都在 12eV 以上。适当选择光子的能量(例如小于 12eV),就可以使一些有害气体分子电离,而正常空气组分的分子不发生电离,从而得到空气中有害气体的浓度^[4]。

2. 光催化技术

前面提到的接触燃烧式或半导体气敏传感器,都必须用电来加热、驱动,因此由加热或电路短路、接触不良所产生的电火花都有可能导导致可燃气体着火。此外这些传感器都是以电信号输出的,由各种原因产生的电磁波和噪声干扰常常会使检测信号畸变。为此,近年来人们非常希望有一种防爆性能好,不易受电磁波干扰,能够与光控系统直接联机的可燃气体检测装置。最近,日本人发明的利用光催化剂进行可燃气体检测的新方法,就是为以上目的而研制的。

光催化剂的特点是:当它受到光照后能通过光吸收把光能转换为热能,或通过光激发产生电子或空穴。这种光催化剂在接触到可燃气体时,会产生燃烧反应从而导致催化剂表面温度上升。如果利用一个温度测定装置,便可测得因燃烧反应而产生的温度变化,据此便可了解到可燃气体的存在^[5]。

3. 激光和微电脑的应用

日本人还发明了利用激光监测甲烷泄漏的新方法。他们使用波长不同的两种氦-氖激光和微电脑、光检测器等一系列光学、电子学器件监测甲烷泄漏。由于液化天然气的主要成分甲烷在 $3.39\mu\text{m}$ 波长区具有吸收峰,而对普通的 $0.633\mu\text{m}$ 的氦-氖激光则不吸收,据此用 $3.39\mu\text{m}$

的激光作为检测光,而用 $0.633\mu\text{m}$ 的氦-氖激光作为参比光,以除去甲烷以外的干扰因素。将这两束激光平行化后向监测区发射,比较其光强的衰减量,便可得知激光所穿过的大气中甲烷的浓度。目前发明者还在进行应用试验,对液化天然气管道的泄漏作安全性监测,有效范围 200m。

4. 电子连续截断法和“负性过滤”¹⁾

目前国内生产的红外气体分析仪,都有一个由小电机带动的机械式斩波器(截断器)将红外光源发出的光束调制成交变信号。这不仅增加了仪器的功耗,而且因有电机给防爆带来一定的困难。笔者查看了美国拉哥公司生产的 LI-6050 二氧化碳分析器,内部没有机械式斩波器,而是用电子连续截断法来替代,笔者认为这一技术值得借鉴。“负性过滤”如图 6 所示。当初级丝极通电后,其辐射首先通过基准气体,再通过样本气体,直到探测器内。基准气体是二氧化碳气体,能在数个波带吸收初级丝极的辐射,这种过滤辐射的新方法称为“负性过滤”。

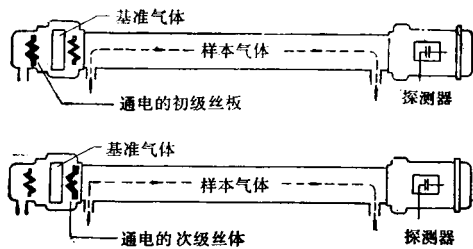


图 6 LI-6050 二氧化碳分析器原理图¹⁾

当初级丝极通电后,辐射首先通过样本气体,之后到达探测器,初级和次级辐射穿过相同的气体样本,故样本内的任何杂物与尘埃均可视为共模,当计算初级和次级辐射能量比例时,便可略去。

当初级丝极辐射经过二氧化碳基准气体时,二氧化碳会吸收对其有反应的波带能量,因此辐射穿过样本气体后,探测器对样本气体内的二氧化碳的浓度反应相对地极少,至于次级丝极辐射能量的减少,则决定于样本气体内二氧化碳的浓度。初级丝极辐射由置于终端的探测器所探测。人们将初级与次级所测得的能量相比,就可计算样本气体内二氧化碳浓度。

随着科学技术的进步,物理学原理将会在气体检测技术中得到更有效的应用。物理学工作者应当义不容辞地与工程技术人员、农业科技人员进行密切的合作,在这一领域进行更多的探索与研究,以使这一技术领域为我国的经济建设发挥更大的作用。

- [1] 张维新等编,半导体传感器,天津大学出版社,(1990),250—270.
- [2] 康昌鹤等编著,气、湿敏传感器件及其应用,科学出版社,(1988),5—28.
- [3] 王省身编,矿井灾害防治理论与技术,中国矿业大学出版社,(1986),88—98.
- [4] 朱绍龙等,分析仪器, No. 1(1990),27.
- [5] 东方晓,仪器与未来, No. 8(1991),20.

1) 美国拉哥公司,LI-6050 二氧化碳分析器技术说明书。

激光聚变实验测量和诊断技术的新进展

——激光间接驱动干净辐射场的建立和诊断

李文洪 丁永坤 蒋小华 李三伟 梅启庸 赵雪薇

成金秀 祁兰英 唐道源 郑志坚 江文勉

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所,成都 610003)

介绍了我们在激光惯性约束聚变(ICF)实验测量和诊断技术方面取得的新进展。着重介绍了激光聚变黑洞靶辐射场干净性的实验测量及其诊断技术。采用改进后的带视场限制系统的散射光探测器和