

A PANI/TiO₂-Based QCM Gas Sensor with Humidity Influence Study*

FU Jun^{1*}, LI Guang², XING Jianguo¹

(1. College of Computer Science & Information Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China;)
(2. State Key Laboratory of Industrial Control Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Trimethylamine detection by using gas sensors is very meaningful in the area of food inspection and environment monitoring. In those application occasions, however, how to compensate or calibrate the usually-inevitable humidity influence became an important issue in both sensor design and application phase. The response behavior of a QCM gas sensor based on polyaniline/TiO₂ composite to trimethylamine at different humidity atmosphere was studied. The results showed very linear sensitivity in all those conditions, and also indicated a pattern of sensor drift due to humidity. A mathematical response model with different concentration and humidity was built by using multiple nonlinear regression method, and this model was also used for calibrating humidity influence, resulting in a significant increasing of accuracy for concentration predicting.

Key words: gas sensor; QCM; conducting polymer; sensor drift; humidity influence

EEACC: 0550; 7230L; 7320T

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2011.04.002

聚苯胺/TiO₂ 修饰的 QCM 气敏传感器及湿度影响研究*

傅均^{1*}, 李光², 邢建国¹

(1. 浙江工商大学计算机与信息工程学院, 杭州 310018;)
(2. 浙江大学工业控制技术国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 用气敏传感器检测三甲胺在食品检验和环境监测等领域具有广泛意义, 而湿度影响在这些实际应用中通常无法避免, 如何补偿和校正湿度干扰是传感器设计和使用中的重要课题。考察了一种以聚苯胺/TiO₂ 复合材料为敏感膜的 QCM 气敏传感器在干燥和不同湿度气氛中对三甲胺气体的响应特性, 结果表明均呈现出良好的线性敏感性。发现了在湿度干扰下的传感器漂移规律, 并通过多元非线性回归方法建立了一定浓度和湿度下的响应数学模型, 计算表明用该模型可较大地提高湿度干扰下浓度估算的准确度。

关键词: 气敏传感器; QCM; 导电聚合物; 传感器漂移; 湿度影响

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2011)04-0475-05

随着人们对环境和健康的重视, 气体检测技术日益受到科技界的广泛关注。它们大致分为现代分析仪器法和气敏传感器法, 前者包括光谱、色谱-质谱联用、毛细管电泳和核磁共振等, 尽管准确性和选择性较高, 但存在价格昂贵、操作复杂、分析费时等不足, 一般只适合在实验室或分析中心使用; 而后者可以弥补这些劣势, 尤其是与人工智能相结合应用到电子鼻系统, 进一步增强了检测能力, 扩大了发展空间。

石英晶体微天平 (Quartz Crystal Microbalance, QCM) 是利用其表面的敏感材料吸附气体引起质量变化而导致共振频率改变的原理来检测气体浓度的一类气敏传感器。因为其灵敏度高、响应时间快以及常温工作等优点, 已成为气敏传感器研究的热点之一。QCM 气敏传感器的响应特性主要取决于其表面敏感膜的物理结构和化学性质, 目前各种各样的敏感膜被引入 QCM 中, 包括有机聚合物^[1]、碳纳米管^[2]、沸石分子筛^[3]、导电聚合物/无机复合材

项目来源: 浙江省教育厅科研项目 (Y201010012); 浙江省自然科学基金项目 (Y1110074); 浙江省科技厅重大科技专项和优先主题项目 (2008C14100)

收稿日期: 2010-09-07 修改日期: 2010-11-14

料^[4-5]等等。

我们先前的工作^[6-7]研究了一类基于聚吡咯和水溶性聚苯胺为敏感膜的 QCM 气敏传感器用于检测三甲胺气体。三甲胺的检测在食品检验、环境监测和医疗诊断等领域都有重要意义,例如肉类食物腐败产生的三甲胺已成为评价肉类食品质量和新鲜度的重要指标^[8-9];而通过检测某些代谢缺陷病患者的呼吸、尿液及体液等排泄物中三甲胺含量,可以作为鱼腥综合症临床诊断的依据^[10]。但是在这些应用环境中,传感器不可避免地会受到不同程度的湿度影响,使其响应很难精确反映被测气体的实际浓度。文献^[11-12]报道了在信号处理阶段用神经网络等方法来补偿 QCM 传感器湿气干扰的方法,取得了较好结果,欠缺的是在补偿算法中没有充分结合传感器自身的响应特性。本文采用聚苯胺/TiO₂ 复合材料作为敏感膜制备 QCM 传感器,考察了其在干燥及各种湿度气氛中对三甲胺气体的响应特性,并采用多元非线性回归方法建立一定浓度和湿度下的响应模型,可用于后续神经网络补偿前的预校准。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验中使用的试剂如下:无水乙醇(分析纯),硝酸(分析纯),钛酸正丁酯(化学纯),聚对苯乙烯磺酸钠(化学纯),苯胺(分析纯),过硫酸铵(分析纯),盐酸(分析纯),三甲胺,高纯氮气等。苯胺在使用前采用减压蒸馏法进行提纯,其它试剂购买后直接使用。实验中所有溶液都用去离子水进行配制。

1.2 气敏传感器制备

采用通常的溶胶-凝胶法^[13]制备导电聚合物/半导体复合材料,具体步骤如下:(1)在 150 mL 无水乙醇中加入 20 mL 钛酸正丁酯,得到混合物甲,并用磁力搅拌器搅拌均匀;(2)另外把 20 mL 去离子水、20 mL 无水乙醇和 4 mL 硝酸混合均匀得到混合物乙;(3)然后往甲混合物中边搅拌边滴加乙混合物,滴加完毕获得 TiO₂ 溶胶凝胶;(4)将 TiO₂ 溶胶凝胶和少量的聚对苯乙烯磺酸钠一起添加到含有等摩尔苯胺和过硫酸铵的盐酸溶液中,用超声波使溶液混合均匀,将其自然静放 24 h 后,即制取了蓝色的聚苯胺/TiO₂ 复合材料。

QCM 气敏传感器的基底为 AT 切型的 6 MHz 晶振,使用前先用酒精和去离子水反复清洗后晾干,然后取 2 μL 聚苯胺/TiO₂ 复合物滴到晶振电极表面上旋涂成膜,自然干燥后即在电极表面形成了一

层均匀的敏感薄膜。传感器在使用前用 200×10^{-6} 的三甲胺气体对敏感膜进行去质子化处理。

1.3 气敏传感器湿度影响测试

图 1 为气敏传感器湿度影响测试系统示意图。将敏感 QCM (覆盖有聚苯胺/TiO₂ 复合材料的晶振)和参比 QCM (空白晶振)直接焊到驱动电路 PCB 板上,并用示波器观察输出频率,适当调整驱动电路的电阻值,得到敏感 QCM 晶振引脚输出为正弦波,并且参比 QCM 和敏感 QCM 的频率响应均在 20 kHz 附近。将整个 PCB 板放入气室中,两个 QCM 的差频输出用自制频率计(分辨率 1 Hz)测量,并把测量数据通过 RS232 串口传入计算机,进行实时显示和数据保存。气室内部还安装了湿度变送模块,其输出信号通过数字万用表实时监视,以控制气室内相对湿度($\pm 2\%$)。所有气敏传感器的测试都在恒定室温条件下进行,采用静态顶空法来获取确定浓度的待测气体。通过阀门控制,高纯氮气可以通过鼓泡器将湿气带入气室,也可以直接吹扫气室以清除湿气和待测气体。

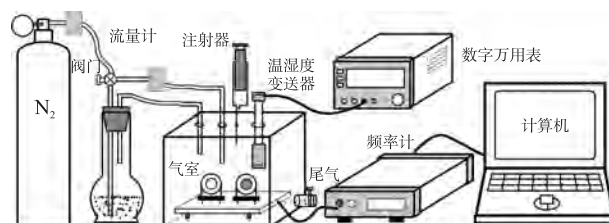


图1 气敏传感器湿度影响测试系统示意图

实验分别测量了 20×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 80×10^{-6} 、 120×10^{-6} 和 160×10^{-6} 五种浓度的三甲胺在各种湿度气氛(相对湿度为 0%、5%、10%、20% 和 40%) 下响应情况,每个浓度和湿度条件下重复测试 5 次。

2 实验结果与讨论

2.1 干燥情况下的响应特性

当石英晶体振荡器电极上加交变电场时,因为压电效应会使它产生稳定的振荡频率。根据 Sauerbrey 公式^[14],石英晶体振荡器频率的变化值与表面质量的改变量之间呈简单的线性关系,如式(1)所示:

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{A \sqrt{\rho\mu}} \Delta m \quad (1)$$

其中 f_0 为石英晶体固有频率, A 为电极间压电活性面积, ρ 为石英的密度($\rho = 2.649 \text{ g/cm}^3$), μ 为 AT 切型石英的剪切模量($\mu = 2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm} \cdot \text{sec}^2$)。另外由于敏感 QCM 和参比 QCM 的基底都采用同型号同批次的晶振,可以认为它们的温度系数等参数比

较接近,因而它们之间的频率差几乎不受温度、压力等因素的影响,而主要取决于它们的表面质量负荷变化。当它们接触被检测气体分子后,由于敏感 QCM 上聚苯胺/TiO₂ 复合材料的气体敏感性,使其质量负荷的增加比参比 QCM 大得多,它们之间的频率差变大;而用氮气吹扫气室使吸附在 QCM 表面的气体分子脱附,它们之间的频率差又会变小。

图2为气敏传感器在干燥情况下对 20×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 80×10^{-6} 、 120×10^{-6} 和 160×10^{-6} 五种浓度的三甲胺气体的响应曲线。在纯氮环境中注入三甲胺气体,反应 150 s 钟后,再用高纯氮气吹扫 50 s,然后关闭氮气静息 50 s,开始第 2 次测量。以每个浓度的第 1 次实验注入三甲胺气体时刻为基点,将各次实验的曲线画在同一坐标系中进行对比,结果表明,敏感 QCM 和参比 QCM 间的频率差变化规律与上述讨论结果完全一致,而且各次测量都具有很好的重复性(注:第 5 次 120×10^{-6} 浓度的响应曲线上有一尖峰为电子电路干扰引起的,另外每次测量结束吹扫氮气时,由于气流波动也会产生一个小尖峰,但都不影响测量分析)。

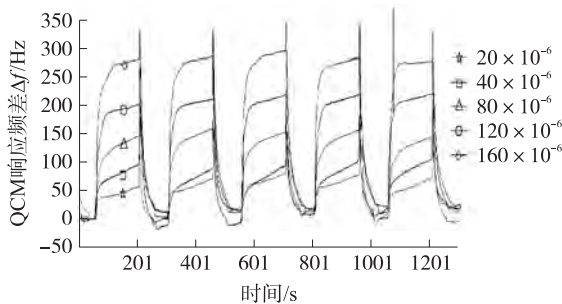


图2 气敏传感器在干燥情况下对 20×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 80×10^{-6} 、 120×10^{-6} 和 160×10^{-6} 五种浓度的三甲胺气体的响应曲线

如果把注入被检测气体后到传感器响应趋于稳定时,两个 QCM 间的频差变化值记为 R ,那么定义气敏传感器的响应时间为接触气体后,频差上升了 R 的 90% 所需的时间;恢复时间为传感器脱离被测气体后,频差下降了 R 的 90% 所需要的时间。这样,可以计算出该传感器的响应时间为 50 s 左右,恢复时间也为 50 s 左右,说明该传感器对三甲胺的响应非常快。

图3为在干燥情况下气敏传感器响应与气体浓度的关系,图中每个点表示传感器在对应浓度下 5 次响应的平均值和误差上下限。通过线性拟合,得到其关系式为 $R=1.496C+27.7$,拟合相关系数为 0.993 1,可见该传感器输出的频率响应与气体浓度具有很好的线性比例关系,而且能达到 $1.496\text{Hz}/\times 10^{-6}$ 的静态

灵敏度。图4为该气敏传感器对 $40 \times 10^{-6} \sim 160 \times 10^{-6}$ 的 4 个浓度的三甲胺气体,每个浓度 5 次重复试验的连续测量原始响应曲线,从图中可以看出传感器的短时间漂移非常小,每次反应结束通过氮气吹扫都能使其回到原始基线附近。

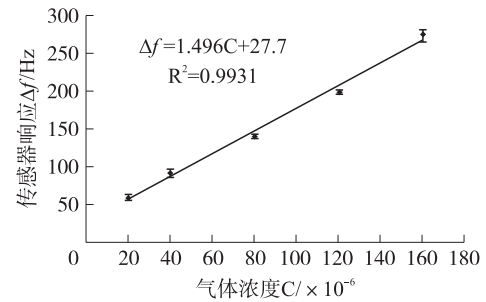


图3 在干燥情况下气敏传感器响应与气体浓度的关系

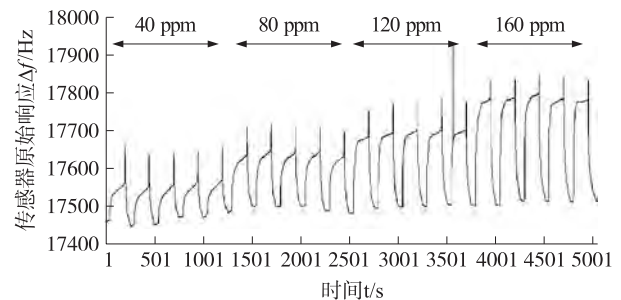


图4 气敏传感器对 4 个浓度的被测气体重复连续测量原始响应曲线

2.2 湿度气氛下的响应特性

与实验室严格条件控制下的封闭测试系统不同,气敏传感器在实际使用时往往面临复杂环境因素的干扰,比如温湿度、气流波动等等^[15]。尤其对于湿度影响,在很多应用场合也无法避免,比如人体呼吸气体检测、食品挥发气体分析以及环境气体监测等。因此在研制气敏传感器时需要重视这些因素,或在设计阶段通过材料和结构调整加以避免(通常非常困难),或在信号处理阶段通过一些算法进行补偿。

为了研究聚苯胺/TiO₂ 修饰的 QCM 气敏传感器的湿度影响与补偿对策,本文测试了其在不同湿度气氛中(相对湿度为 5%、10%、20% 和 40%) 的响应情况,每个浓度和湿度条件下重复测试 5 次,表 1 为不同湿度和浓度条件下传感器响应的平均值,可见随着湿度和浓度的增加,传感器响应输出也增大。将不同湿度气氛下的 QCM 传感器响应与被测气体浓度关系进行线性拟合并画在同一坐标系中,如图 5 所示。从图中可见,在不同湿度气氛下该传感器输出的频率响应与气体浓度仍有很好的线性比例关系(除了 RH05 因为该湿度值接近湿度传感器

的测量误差限)。另外,5条拟合曲线具有相似的斜率(平均值1.536,方差0.0198),只有截距上存在差异,而且随着浓度增大截距也逐渐增大。从图中还可见,干燥和湿度情况下截距值存在较大跳变,而在所有湿度情况下则截距较相近。

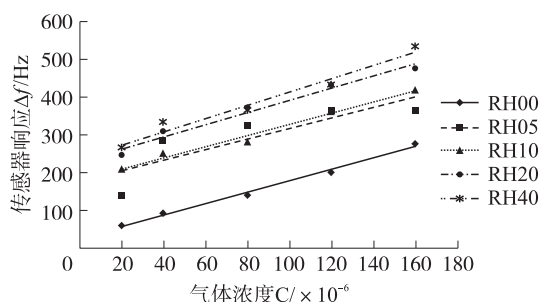


图5 不同湿度气氛下的 QCM 传感器响应与被测气体浓度关系

表1 不同湿度和浓度条件下气敏传感器响应平均值

相对湿度/%	浓度 $\times 10^{-6}$				
	20	40	80	120	160
RH00	59.4	92.6	140.6	199.0	275.0
RH05	139.0	283.6	322.2	362.6	363.8
RH10	208.4	251.0	281.6	361.8	419.0
RH20	246.4	309.8	371.0	428.6	476.2
RH40	265.0	332.8	365.2	431.0	533.2

对于上述现象试分析如下,聚苯胺在半氧化半还原状态时,与还原性的三甲胺发生可逆的化学反应,在宏观上表现出良好的吸附-脱附过程,这是引起敏感 QCM 表面质量变化的主要原因;而对于水分子,可能由于复合薄膜上的孔洞结构使其在引入初期以物理吸附为主,引起 QCM 表面质量显著增加,之后这种作用趋缓,而以三甲胺分子中 N 的孤对电子与水分子之间较弱的氢键作用为主,随着湿度增加宏观上表现为较小的频率变化。

QCM 气敏传感器的湿度补偿方法,通常是在信号处理阶段采用多元统计分析或者人工神经网络,例如主成分分析(PCA)、多层感知机(MLP)和学习向量量化(LVQ)^[11-12]等。本文采用多元非线性回归方法(Multiple Nonlinear Regression)对不同湿度(剔除 RH05 的数据)和浓度条件下气敏传感器响应进行平面拟合,通过 Matlab7.5 中的 Regress 函数得到平面方程为

$$\Delta f = 1.454 \cdot C + 15.51 \cdot RH + 0.0070 \cdot C \cdot RH - 0.2610 \cdot RH^2 + 35.6 \quad (2)$$

其中 Δf 为传感器响应(Hz), C 为被测气体浓度($\times 10^{-6}$), RH 为相对湿度值(%),拟合的 R 检验值

为 0.9865,结果如图 6 所示。根据该数学模型,通过测量环境中相对湿度值即可得到传感器响应和被测气体浓度的确切关系,使湿度干扰得到一定程度的校准。通过该模型对前述 20% 和 40% 湿度条件下的所有测量响应进行浓度估算,平均相对误差分别为 4.7% 和 7.2%;而不用湿度校准估算的平均相对误差分别为 96.7% 和 120.1%,通过该模型校准后对浓度估算的平均相对误差显著减小。

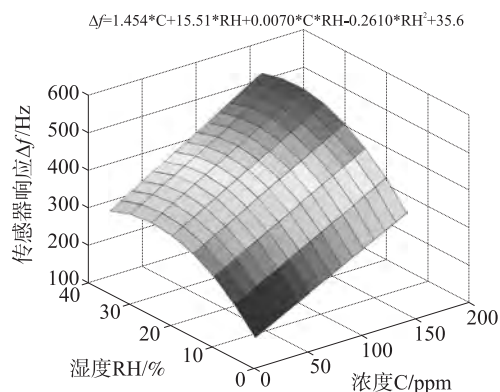


图6 对不同湿度和浓度条件下气敏传感器响应的多元非线性回归拟合平面

3 结论与展望

通过溶胶-凝胶法制备了聚苯胺/ TiO_2 复合材料,并用其作为敏感膜制作的 QCM 气敏传感器对三甲胺气体显示出良好的响应特性。在室温干燥条件下,传感器对三甲胺的响应呈线性关系,静态灵敏度可达 $1.496 \text{ Hz}/\times 10^{-6}$,响应时间和恢复时间均约为 50 s,并且具有很好的重复性。还讨论了在不同湿度气氛中传感器对三甲胺气体的响应情况,发现了该传感器对湿度影响的定性规律,并采用多元非线性回归方法建立了一定浓度和湿度下的响应数学模型,用于对湿度干扰的校准,校准后浓度估算的平均准确度得到较大提高。可以相信,将该模型作为气敏传感器的先验知识来设计智能模式分析算法,有助于进一步改进传感器的测量性能。今后的工作还包括考察温度等其他环境因素对测量的影响,以及如何构建 QCM 气敏传感器阵列用于电子鼻系统,并且设计和应用智能模式分析算法增强气体测量的鲁棒性。

参考文献:

- [1] 胡佳,杜晓松,谢光忠,等.测定 DMMP 的 PMPS-QCM 传感器的研究[J].传感技术学报,2008,21(1):1-4.
- [2] Penza M, Cassano G, Aversa P, et al. Carbon Nanotubes-Coated Multi-Transducing Sensors for VOCs Detection[J]. Sens Actuator

- B-Chem,2005,111-112:171-180.
- [3] 杨涓涓,任楠,周嘉,等.沸石分子筛修饰的 QCM 类神经毒气传感器[J].传感技术学报,2006,19(05):2111-2113.
- [4] 严晓磊,谢光忠,杜晓松,等.聚苯胺/氧化铜复合薄膜 QCM 气体传感器[J].传感技术学报,2008,21(12):1963-1967.
- [5] Xie G,Sun P,Yan X,et al. Fabrication of Methane Gas Sensor by Layer-By-Layer Self-Assembly of Polyaniline/PdO Ultra Thin Films on Quartz Crystal Microbalance[J]. Sens Actuator B-Chem,2010,145(1):373-377.
- [6] Li G,Zheng J, Ma X, et al. Development of QCM Trimethylamine Sensor Based on Water Soluble Polyaniline [J]. Sensors. 2007,7(10):2378-2388.
- [7] 李光,郑俊褒,傅均.采用聚吡咯修饰的 QCM 型三甲胺气体传感器[J].传感技术学报,2008,21(5):715-718.
- [8] Chan S T,Yao M W Y,Wong Y C, et al. Evaluation of Chemical Indicators for Monitoring Freshness of Food and Determination of Volatile Amines in Fish by Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Eur Food Res Technol,2006,224(1):67-74.
- [9] Bota G M,Harrington P B. Direct Detection of Trimethylamine in Meat Food Products Using ion Mobility Spectrometry[J]. Talanta,2006,68(3):629-635.
- [10] Bain M A,Faull R,Fornasini G, et al. Accumulation of Trimethylamine and Trimethylamine-N-Oxide in End-Stage Renal Disease Patients Undergoing Haemodialysis[J]. Nephrol Dial Transplant,2006,21(5):1300-1304.
- [11] Nimsuk N,Nakamoto T. Study on the Odor Classification in Dynamical Concentration Robust Against Humidity and Temperature Changes [J]. Sens Actuator B-Chem,2008,134(1):252-257.
- [12] Mumyalmaz B,Özmen A,Ebeoglu M A, et al. A Study on the Development of a Compensation Method for Humidity Effect in QCM Sensor Responses[J]. Sens Actuator B-Chem,2010,147(1):277-282.
- [13] Suri K,Annappoorni S,Tandon R P, et al. Nanocomposite of Polypyrrole-Iron Oxide by Simultaneous Gelation and Polymerization [J]. Synth Met,2002,126(2-3):137-142.
- [14] Sauerbrey G. The Use of Quartz Oscillators for Weighing Layers and for Microweighing[J]. Z Phys,1959,155:206-222.
- [15] Bai H,Shi G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers[J]. Sensors,2007,7(3):267-307.



傅均(1980-),男,博士,讲师,1999~2009年在浙江大学本科和直攻博学习,2009年至今在浙江工商大学任教,主要研究方向为智能化医学仪器、人工嗅觉及其气敏传感器,junfu@zjgsu.edu.cn;



李光(1965-),男,博士,教授,博导,1987年和1991年先后在浙江大学获学士和硕士学位,1997年在英国帝国理工学院获博士学位,2000年至今在浙江大学任教,主要研究方向为生物传感器、神经信息学。