



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113267533 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(21) 申请号 202110541591.3

(22) 申请日 2021.05.18

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

(72) 发明人 高翔 应晓宁 姚龙超 蒋依蔚
郑成航 徐林婕 潘启承 张航
陆燕 吴卫红 赵健

(74) 专利代理机构 杭州君度专利代理事务所
(特殊普通合伙) 33240

代理人 郑芳

(51) Int. Cl.

G01N 27/00 (2006.01)

G01N 27/416 (2006.01)

G01N 27/64 (2006.01)

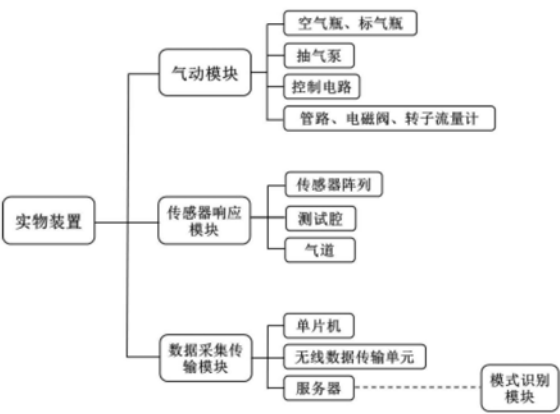
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs
的装置与方法

(57) 摘要

本发明涉及一种自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置与方法,所述装置包括气动模块、传感器响应模块、数据采集传输模块和模式识别模块。本发明可实现传感器阵列动态响应特征的提取和在线自标定,从动态响应信号中提取不同的特征,有效提高气体识别准确性、减少有效信号采集时间;在线自标定方法解决了传感器的基线和响应值漂移问题,提高了传感器阵列检测的精度。



1. 一种自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置,其特征在于:所述装置包括气动模块、传感器响应模块、数据采集传输模块和模式识别模块;

所述气动模块用于控制气体的抽取和管路切换;

所述传感器响应模块用于获取传感器阵列对待测气体的响应信号;

所述数据采集传输模块用于采集传感器阵列信号并传输至云平台上进行展示;

所述模式识别模块用于对传输数据进行模式识别,并输出待测气体组分和浓度结果。

2. 根据权利要求1所述自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置,其特征在于:所述气动模块包括空气瓶、标气瓶、抽气泵、电磁阀、控制电路、转子流量计和管路;所述传感器响应模块包括传感器阵列、测试腔和气道;所述数据采集传输模块包括单片机、无线数据传输单元、云平台;

其中,所述空气瓶用于供给清洗测试腔和气道时所需洁净空气;

所述标气瓶用于对装置进行自标定时供给标准浓度的气体,标定传感器阵列的动态响应特征;

所述抽气泵用于向测试腔内抽取气体;

所述电磁阀用于开闭管路,在检测开始前和自标定过程中接通空气瓶管路,切断外通管路,在检测开始后切断空气瓶管路,连接外通管路;

所述转子流量计用于指示管路内气体流量;

所述管路用于引导气体流向;

气动模块的控制均通过控制电路来完成;

所述传感器阵列包括半导体传感器、电化学传感器、光离子化传感器和温湿度传感器;

所述测试腔用于保证各传感器均与通入气体充分接触;

所述气道用于引导气体在各测试腔间连续流动。

3. 根据权利要求2所述自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置,其特征在于:所述动态响应特征包括信号上升时间、拟合斜率、相空间面积。

4. 根据权利要求2所述自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置,其特征在于:所述单片机为stm32F103单片机。

5. 一种自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的方法,其特征在于:采用权利要求1-4任一种所述装置,传感器阵列动态响应数据采集和自标定过程包括程序自动控制过程,所述程序自动控制过程包括下述步骤:

(1) 开始检测时,由控制电路控制开启空气瓶电磁阀,空气瓶中的空气通入测试腔使传感器阵列响应回到基线;

(2) 发送指令至控制电路并由其控制关闭空气瓶电磁阀,开启待测气体电磁阀,驱动抽气泵工作,向测试腔内抽取待测气体;

(3) 待测气体由气道进入测试腔,并与传感器阵列进行充分接触,控制电路采集包括传感器阵列的信号上升时间 t_r 、从初始状态达到稳定响应值90%的时间 t_{90} 、响应值相对时间的拟合斜率 k 、相空间面积 S 在内的动态特征,并由无线数据传输模块传输至云平台;

(4) 模式识别模块将动态特征进行种类识别和浓度计算,最终输出结果。

6. 根据权利要求5所述自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的方法,其特征在于:传感器阵列动态响应数据采集和自标定过程还包括远程控制过程,所述远程控制过程包括

下述步骤：

(a) 控制电路控制开启空气瓶电磁阀，空气瓶中的空气通入测试腔，记录传感器阵列的稳定响应值作为基线；

(b) 发送指令至控制电路并由其控制关闭空气瓶电磁阀，开启标气瓶电磁阀，标气瓶中标准浓度的气体通入测试腔，提取传感器阵列响应稳定值及达到稳定值前的动态响应特征，完成标定；并由无线数据传输模块传输至云平台；

(c) 模式识别模块自动计算基线和响应漂移量并进行补偿，用于下一周期的检测结果计算。

7. 根据权利要求5或6所述自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的方法，其特征在于：所述模式识别模块包含统计分析模型和机器学习模型。

8. 根据权利要求5或6所述自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的方法，其特征在于：模式识别模块分析所得结果通过可视化界面设计显示。

9. 根据权利要求5或6所述自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的方法，其特征在于：所述测试腔与气道体积小于2ml，气体流量不大于100ml/min。

10. 根据权利要求6所述自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的方法，其特征在于：标准浓度的气体为乙醇、甲苯、丙酮中的一种。

自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置与方法

技术领域

[0001] 本发明属于污染气体检测领域,具体涉及一种自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置与方法。

背景技术

[0002] 挥发性有机化合物(VOCs,volatile organic compounds)是熔点低于室温而沸点在50~260℃之间的挥发性有机化合物的总称,常出现于石油炼制、石油化工、涂料制造、药品制造等工业生产过程中。多数VOCs具有毒性、致癌性、异味甚至恶臭,严重影响人们身心健康;此外,VOCs作为PM_{2.5}和O₃的重要前体物,是大气复合型二次污染特征的主要诱因之一,对区域大气环境造成了恶劣影响。因此,解决VOCs污染已成改善环境空气质量的重要抓手。

[0003] 污染源和环境空气中VOCs的准确、可靠监测是对其污染形成研究和管控的前提保障。VOCs的工业排放具有点位分散、分布面广、排放量大等特征,存在发现难、监测难、判定难的问题。而现阶段对工业源VOCs的定性检测识别,大多依靠质谱仪、光谱仪、色谱仪等大型仪器离线分析,在线测量成本高、采样分析周期长。

[0004] 近年来,气体传感器技术发展迅速,传感器具有体积小、成本低等显著优势,成为解决这一问题的重要发展方向之一。然而传感器检测存在交叉干扰、稳定性差、基线漂移等问题,对实现气体组分的在线定性定量分析造成困难。弥补上述VOCs检测手段的局限性,实现高精度、快速、在线检测具有重要意义。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术存在的不足,本发明提供了一种自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置与方法。本发明适用于VOCs连续在线监测和可远程控制,本发明自动控制待测气体和洁净空气循环通入传感器测试腔,采集和提取传感器响应随时间变化的动态特征;运行一定时间后远程控制洁净空气和标定气体循环通入传感器测试腔,完成对传感器漂移特征的采集,并在模式识别模块的辅助下进行漂移补偿,实现基线和响应值的在线自标定。

[0006] 本发明所采用的技术方案是:

[0007] 一种自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置,所述装置包括气动模块、传感器响应模块、数据采集传输模块和模式识别模块;

[0008] 所述气动模块用于控制气体的抽取和管路切换;

[0009] 所述传感器响应模块用于获取传感器阵列对待测气体的响应信号;

[0010] 所述数据采集传输模块用于采集传感器阵列信号并传输至云平台上进行展示;云平台接收的传感器电信号通过模式识别模块进行分析计算;

[0011] 所述模式识别模块用于对传输数据进行模式识别,并输出待测气体组分和浓度结果。

[0012] 作为优选,所述气动模块包括空气瓶、标气瓶、抽气泵、电磁阀、控制电路、转子流量计和管路;所述传感器响应模块包括传感器阵列、测试腔和气道;所述数据采集传输模块包括单片机、无线数据传输单元、云平台;

[0013] 其中,所述空气瓶用于供给清洗测试腔和气道时所需洁净空气;该气体可使传感器阵列响应值恢复初态;

[0014] 所述标气瓶用于对装置进行自标定时供给标准浓度的气体,标定传感器阵列的动态响应特征;

[0015] 所述抽气泵用于向测试腔内抽取气体;

[0016] 所述电磁阀用于开闭管路,在检测开始前和自标定过程中接通空气瓶管路,切断外通管路,在检测开始后切断空气瓶管路,连接外通管路;

[0017] 所述转子流量计用于指示管路内气体流量;

[0018] 所述管路用于引导气体流向;

[0019] 气动模块的控制均通过控制电路来完成;

[0020] 所述传感器阵列包括半导体传感器、电化学传感器、光离子化传感器和温湿度传感器;便于校正环境对测试结果的影响;

[0021] 所述测试腔用于保证各传感器均与通入气体充分接触;一方面缩短传感器阵列响应时间,另一方面缩小空间、降低耗气量,是实现动态特征提取和自标定的重要前提;

[0022] 所述气道用于引导气体在各测试腔间连续流动。

[0023] 作为优选,所述动态响应特征包括信号上升时间、拟合斜率、相空间面积。

[0024] 作为优选,所述单片机为stm32F103单片机。

[0025] 传感器响应模块对控制电路、传感器阵列、测试腔的空间位置进行分层设计。

[0026] 一种自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的方法,采用上装置,传感器阵列动态响应数据采集和自标定过程包括程序自动控制过程,所述程序自动控制过程包括下述步骤:

[0027] (1)开始检测时,由控制电路控制开启空气瓶电磁阀,空气瓶中的空气通入测试腔使传感器阵列响应回到基线;

[0028] (2)发送指令至控制电路并由其控制关闭空气瓶电磁阀,开启待测气体电磁阀,驱动抽气泵工作,向测试腔内抽取待测气体;

[0029] (3)待测气体由气道进入测试腔,并与传感器阵列进行充分接触,控制电路采集包括传感器阵列的信号上升时间 t_r 、从初始状态达到稳定响应值90%的时间 t_{90} 、响应值相对时间的拟合斜率 k 、相空间面积 S 在内的动态特征,并由无线数据传输模块传输至云平台;

[0030] (4)模式识别模块将动态特征进行种类识别和浓度计算,最终输出结果。

[0031] 作为优选,传感器阵列动态响应数据采集和自标定过程还包括远程控制过程,所述远程控制过程包括下述步骤:

[0032] (a)控制电路控制开启空气瓶电磁阀,空气瓶中的空气通入测试腔,记录传感器阵列的稳定响应值作为基线;

[0033] (b)发送指令至控制电路并由其控制关闭空气瓶电磁阀,开启标气瓶电磁阀,标气瓶中标准浓度的乙醇气体通入测试腔,提取传感器阵列响应稳定值及达到稳定值前的动态响应特征,完成标定;并由无线数据传输模块传输至云平台;

[0034] (c) 模式识别模块自动计算基线和响应漂移量并进行补偿,用于下一周期的检测结果计算。

[0035] 作为优选,所述模式识别模块包含统计分析模型和机器学习模型。可对信号的上升时间、曲线拟合斜率、相空间面积等多种动态特征进行分析,得到VOCs组分和浓度信息。

[0036] 作为优选,模式识别模块分析所得结果通过可视化界面设计显示。

[0037] 所述气动模块、传感器响应模块、数据采集传输模块可进行集成化、减重化设计,作为优选,所述测试腔与气道体积小于2ml,气体流量不大于100ml/min。使长时间在线动态监测和自标定成为可能。

[0038] 作为优选,标准浓度的气体为乙醇、甲苯、丙酮中的一种。

[0039] 本发明的有益效果在于:

[0040] (1) 利用传感器阵列的多个动态响应特征比传统的稳定值具有更好的识别效果,并且动态特征无需等到稳定状态即可分析,缩短了单次检测的时间;

[0041] (2) 在线自标定方法可随时根据需要实现漂移校准,相比传统的现场人工标定大大降低了设备维护成本,促进基于传感器阵列的在线空气质量监测站推广应用。

附图说明

[0042] 图1是本发明的自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置的分模块结构示意图;

[0043] 图2是本发明气动模块、传感器响应模块、数据采集传输模块的工作示意图;

[0044] 图3是本发明在线监测与自标定流程图;

[0045] 图4是传感器对VOCs混合气体的响应曲线图;

[0046] 图5是动态特征和稳态值分别经主成分分析(PCA)聚类处理后的测量效果图;

[0047] 图6是物质种类识别结果对比图;

[0048] 图7是物质浓度解析的结果对比图。

具体实施方式

[0049] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明,但本发明所要保护的范围并不限于此。在下文的描述中,给出了大量具体的细节以便提供对本发明更为彻底的理解。然而,对于本领域技术人员而言显而易见的是,本发明可以无需一个或多个这些细节而得以实施。应当理解,本发明的实施并不局限于下面的实施例,对本发明所做的任何形式上的变通和/或改变都将落入本发明保护范围。

[0050] 参照图1~3,一种自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的装置,所述装置包括气动模块、传感器响应模块、数据采集传输模块和模式识别模块;

[0051] 所述气动模块用于控制气体的抽取和管路切换;所述气动模块包括空气瓶1、标气瓶2、抽气泵3、电磁阀(包括空气瓶电磁阀4、标气瓶电磁阀5、待测气体电磁阀6)、控制电路12、转子流量计8和管路7;

[0052] 所述空气瓶1用于供给清洗测试腔10和气道11时所需洁净空气;该气体可使传感器阵列响应值恢复初态;

[0053] 所述标气瓶2用于对装置进行自标定时供给标准浓度的气体,标定传感器阵列的动态响应特征;即用于供给传感器阵列自标定时所需的标准挥发性有机气体,本实施例采用乙醇、甲苯、丙酮等常见VOCs中的一种作为标气(浓度50ppm),标气瓶为1L高压气瓶,最大压力2MPa以上,在线自标定以每周1次、每次测试10分钟计算,标气瓶可连续使用6个月左右;

[0054] 所述抽气泵3用于向测试腔10内抽取气体;本实施例的抽气泵流量20~100ml/min之间;

[0055] 所述电磁阀4、5、6用于开闭管路,在检测开始前和自标定过程中接通空气瓶管路,切断外通管路,在检测开始后切断空气瓶管路,连接外通管路;即用于调节管路7中的气体流向,实现动态数据采集、在线标定等多种模式的控制与切换,所述电磁阀具有程序控制功能;

[0056] 所述控制电路12用于控制电磁阀和抽气泵开闭;

[0057] 所述转子流量计8用于指示管路内气体流量;用于控制进入测试腔10气体的流量稳定;

[0058] 所述管路7用于引导气体流向;

[0059] 气动模块的控制(如电磁阀和抽气泵开闭的控制)均通过控制电路12来完成。

[0060] 所述传感器响应模块用于获取传感器阵列对待测气体的响应信号;所述传感器响应模块包括传感器阵列9、测试腔10和气道11;

[0061] 传感器阵列9,作为核心组件用于检测VOCs气体的响应信号,本实施例采用6个以上半导体传感器、3个以上电化学传感器、1个以上光离子化传感器等多种原理的传感器组合形成阵列,对0.1~100ppm之间的VOCs具有良好响应,并且配有温湿度传感器,用于环境因素校正,便于校正环境对测试结果的影响;

[0062] 测试腔10为气体与传感器接触响应的位置,气道11用于引导气体在各测试腔间连续流动;为了提高响应速度、节省气量,本实例采用的测试腔和气道与传感器之间缝隙很小,容积为1.6ml。

[0063] 所述数据采集传输模块用于采集传感器阵列信号并传输至云平台上进行展示;云平台接收的传感器电信号通过模式识别模块进行分析计算;所述数据采集传输模块包括stm32F103单片机13、无线数据传输单元14、云平台15;

[0064] stm32F103单片机13集成于控制电路12上,用于将采集到的信号经串口通讯的方式传递给无线数据传输单元14,然后上传至云平台15,本实例的串口通讯采用RS485接口和modbus RTU协议,无线数据传输单元14为4G DTU,支持TCP和MQTT等协议,云平台15可为公有云或私有云服务器。

[0065] 模式识别模块位于云平台15,用于对传输数据进行模式识别,并输出待测气体组分和浓度结果,即用于处理提取的动态特征,进行VOCs成分的识别与浓度反演,本实施例采用主成分分析、线性判别分析、人工神经网络、一维卷积神经网络等机器学习模型及其组合用于模式识别。

[0066] 采用上装置的自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs的方法,传感器阵列动态响应数据采集和自标定过程包括程序自动控制过程,所述程序自动控制过程包括下述步骤:

[0067] (1) 开始检测时,由控制电路12控制开启空气瓶电磁阀4,空气瓶1中的空气通入测试腔10使传感器阵列9响应回到基线;

[0068] (2) 发送指令至控制电路12并由其控制关闭空气瓶电磁阀4,开启待测气体电磁阀6,驱动抽气泵3工作,向测试腔10内抽取待测气体;

[0069] (3) 待测气体由气道11进入测试腔10,并与传感器阵列9进行充分接触,控制电路12采集包括传感器阵列的信号上升时间 t_r 、从初始状态达到稳定响应值90%的时间 t_{90} 、响应值相对时间的拟合斜率 k 、相空间面积 S 在内的动态特征,并由无线数据传输模块传输至云平台;

[0070] (4) 模式识别模块将动态特征输入统计分析模型和机器学习模型进行种类识别和浓度计算,最终在可视化界面上输出结果。

[0071] 通过控制模块电磁阀开关控制空气和待测气体交替通入测试腔,获得传感器阵列对待测气体的动态响应曲线,并且提取 t_{90} 、曲线拟合斜率、相空间面积等多种动态特征,提高每个传感器对不同气体的响应差异性。

[0072] 传感器阵列动态响应数据采集和自标定过程还包括远程控制过程,可选的,自标定过程可由远程启动,所述远程控制过程包括下述步骤:

[0073] (a) 控制电路12控制开启空气瓶电磁阀4,空气瓶1中的空气通入测试腔10,记录传感器阵列9的稳定响应值作为基线;

[0074] (b) 发送指令至控制电路12并由其控制关闭空气瓶电磁阀4,开启标气瓶电磁阀5,标气瓶2中标准浓度的乙醇气体通入测试腔10,提取传感器阵列响应稳定值及达到稳定值前的动态响应特征,完成标定;并由无线数据传输模块传输至云平台;

[0075] (c) 模式识别模块自动计算基线和响应漂移量并进行补偿,用于下一周期的检测结果计算。

[0076] 由传感器阵列初始状态下的电信号作为比对依据,在一定使用周期后,可远程控制电磁阀开关,使空气和标气从气瓶中交替进入测试腔,记录进空气稳定状态下传感器阵列的初始响应作为新的基线,进标气时的动态响应表征新的响应能力,从而实现在线校正传感器漂移;模式识别模块自动计算漂移量并进行补偿,用于标定后的检测结果计算。

[0077] 选择TGS2600、TGS2602、TGS2603、TGS822四个半导体传感器,它们对二氯甲烷(DCM)、2-丁酮(MEK)、乙酸乙酯(EA)三种常见VOCs混合气体的响应曲线如图4所示,一个完整的周期可完成一次测量。从曲线中可知提取动态响应(此处为快速上升期平均斜率)所需的时间 t_1 小于30s,而达到稳态响应值的时间 t_2 则需要300s,因此提取动态特征比稳态值所需的时间可缩短90%。从整个测量周期来看,完成一次测量的时间为响应时间与恢复时间之和,本发明所提出的方法比传统的稳态测量方法时间缩短60%以上。

[0078] 在测量效果方面,动态特征和稳态值分别经主成分分析(PCA)聚类处理后如图5所示,动态特征对三种VOCs的聚类效果优于稳态值,说明对不同气体的响应差异性更大,有利于后续的定性定量分析。本实例将动态特征和稳态值分别输入支持向量机和支持向量回归算法模型进行物质种类识别和浓度解析。图6比较了物质种类识别结果,以单一气体识别为例,基于动态特征对三种VOCs的识别准确率均达100%,而基于稳态值对乙酸乙酯识别准确率仅为83%,另有17%被误识别为二氯甲烷。图7比较了物质浓度解析的结果,可以看出动态特征方法的测量误差明显小于稳态值方法,尤其是对3ppm和5ppm的气体检测,稳态值方

法已严重偏离真实值,而动态特征方法仍有较高的准确性;从回归系数 R^2 来看,动态特征法高达0.97,稳态值法仅为0.86。

[0079] 综上所述,本发明所述的自标定气体传感器阵列动态在线监测VOCs方法相比传统稳态监测法,显著缩短了单次测量时间、提高了定性定量分析精度。

[0080] 本发明可实现多种污染物气体的在线定性、定量分析;可实现传感器阵列动态响应特征的提取和在线自标定,从动态响应信号中提取不同的特征,有效提高气体识别准确性、减少有效信号采集时间;在线自标定方法解决了传感器的基线和响应值漂移问题,提高了传感器阵列检测的精度。

[0081] 以上结合实施例对本发明进行了详细说明,但所述内容仅为本发明的具体实施方式,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,凡依本发明申请范围所做出的若干变形与改进等,均应仍属于本发明的专利涵盖范围之内。

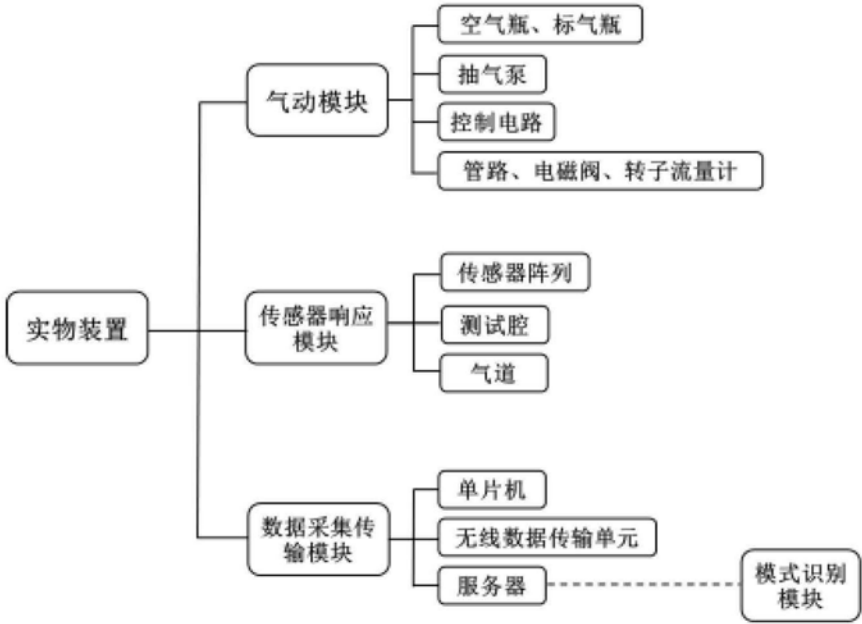


图1

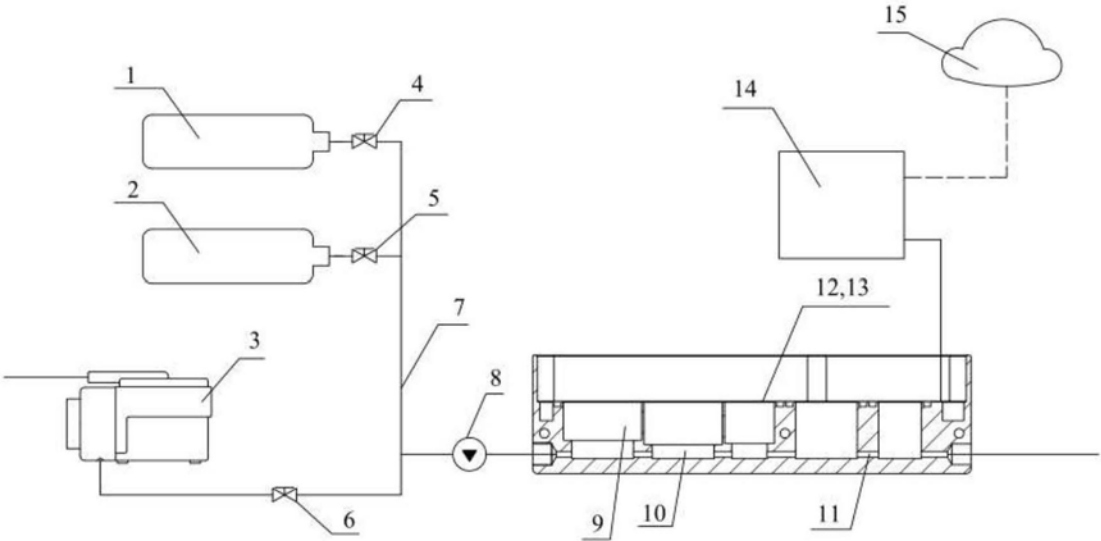


图2

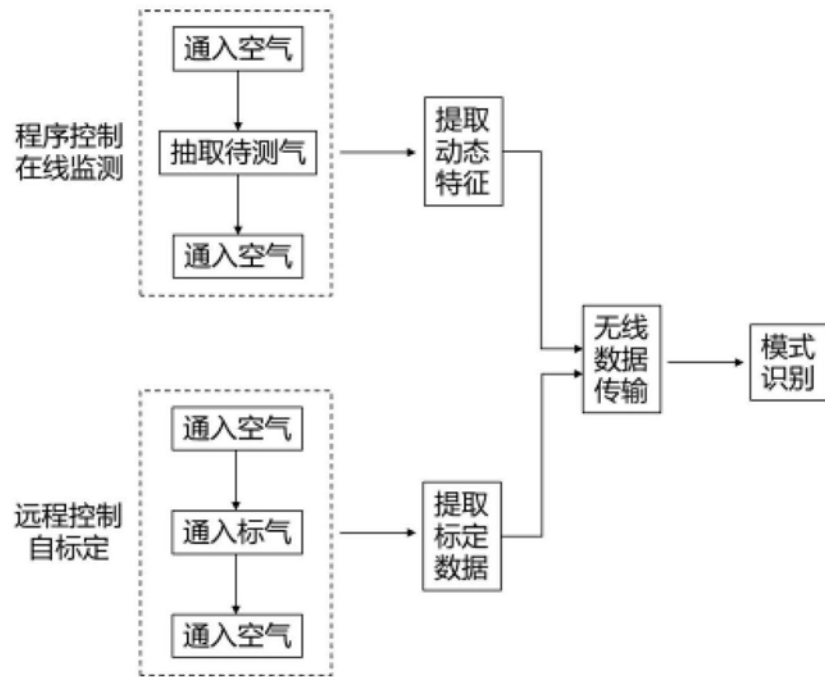


图3

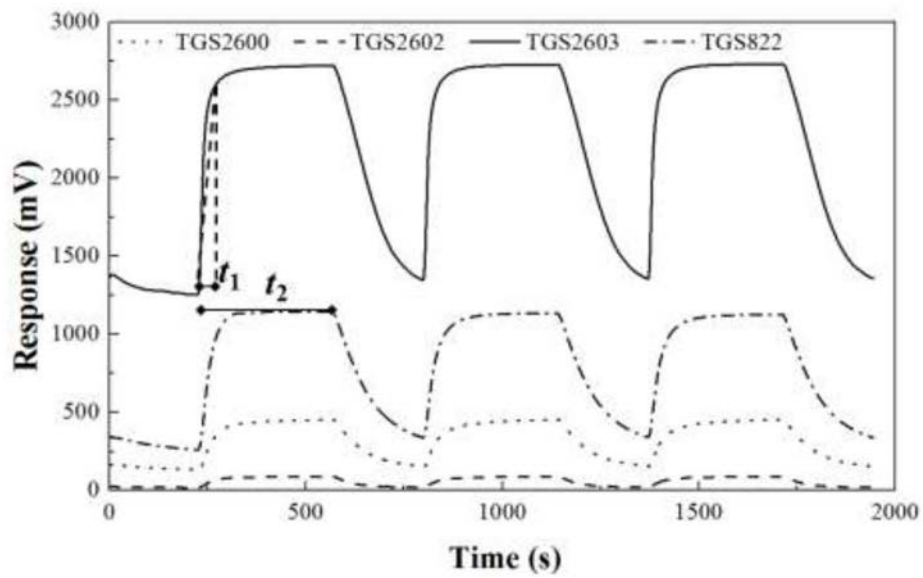


图4

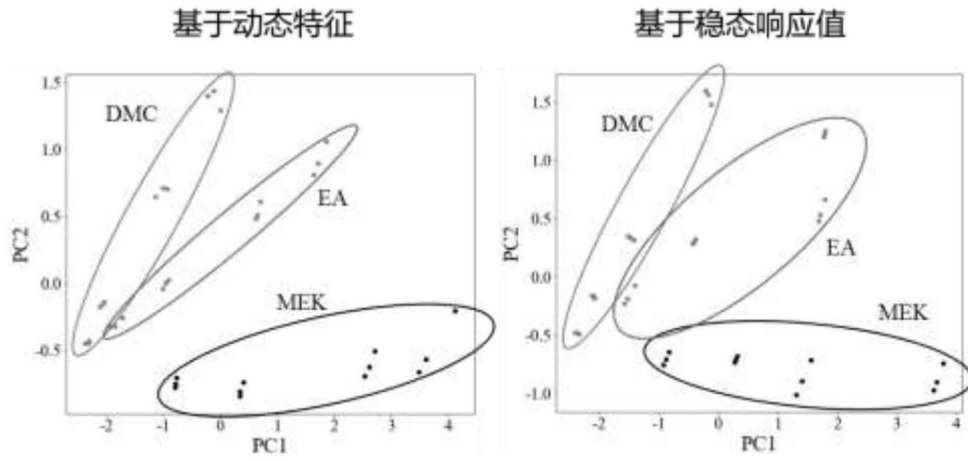


图5

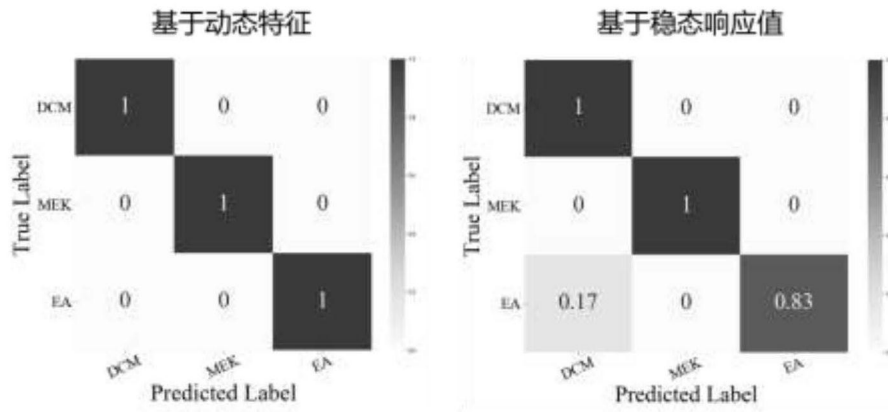


图6

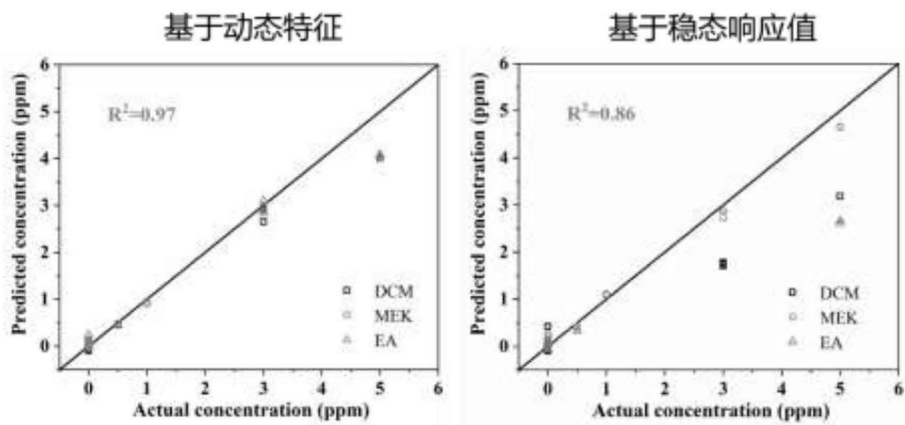


图7