

# 电化学传感器基础

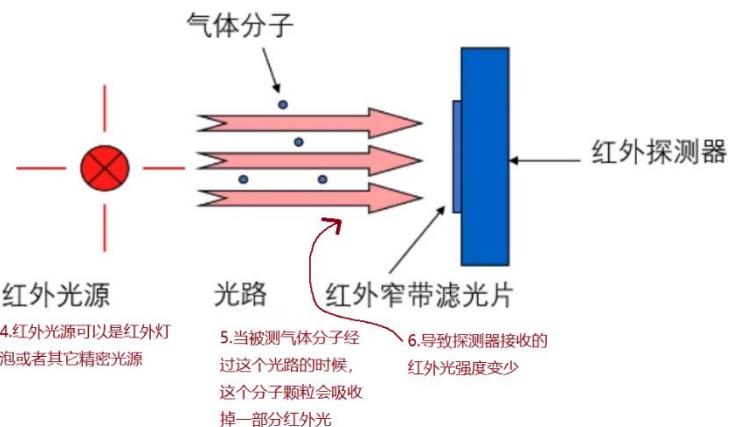
作者:向仔州

红外气体传感器.....	2
1.非色散红外气体传感器.....	2
电化学传感器.....	3
1.原电池型氧气传感器.....	3
2.控电位型电化学传感器.....	3
3.氧气泵型氧气传感器.....	3
紫外光离子化气体传感器.....	4
催化燃烧型传感器.....	5
可燃气体爆炸极限.....	5
不同气体的爆炸极限.....	5
红外气体传感器, 电化学传感器, UV 紫外离子传感器和催化燃烧传感器性能对比.....	6
地球大气典型构成.....	6
大气压与海拔的关系.....	7
氧气传感器类型介绍.....	7
二氧化碳特性.....	8
气体检测仪表的报警极限.....	8
LC50 比率.....	8
电化学气体传感器参数指标.....	9
电化学传感器量程.....	9
过载量程.....	9
传感器灵敏度.....	9
传感器响应时间.....	10
传感器恢复时间和归零时间.....	11
传感器分辨率.....	12
传感器重复性定义.....	13
传感器基线偏移, 零点偏移.....	13
电化学传感器负载电阻.....	14
电化学传感器偏置电压.....	15
电化学传感器压力范围.....	15
电化学传感器长期稳定性定义.....	16
电化学传感器开路电压定义.....	17
电化学传感器交叉干扰定义.....	17
电化学传感器气种选择.....	18
电化学传感器前级放大电路.....	19
红外二氧化碳传感器选项参数分析.....	20

# 红外气体传感器

## 1. 非色散红外气体传感器

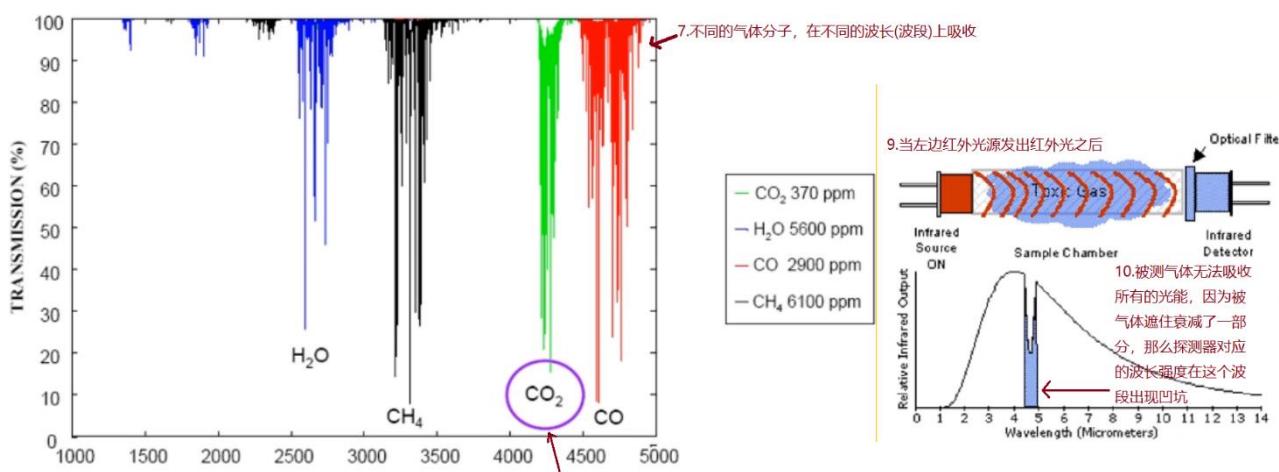
1. 非色散红外气体传感器



NDIR是Non-Dispersive Infrared的缩写。遵循朗伯比尔定律

朗伯比尔定理:  $I = I_0 \cdot \exp(-kcl)$

其中:  $I$  - 出射光强;  $I_0$  - 入射光强;  $k$  - 气体吸收系数;  
 $c$  - 气体浓度;  $L$  - 光路长度。  
一般用ppm做单位



单分子和对称气体分子不吸收光线, 例如He、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等。  
氦气 氢气 氮气

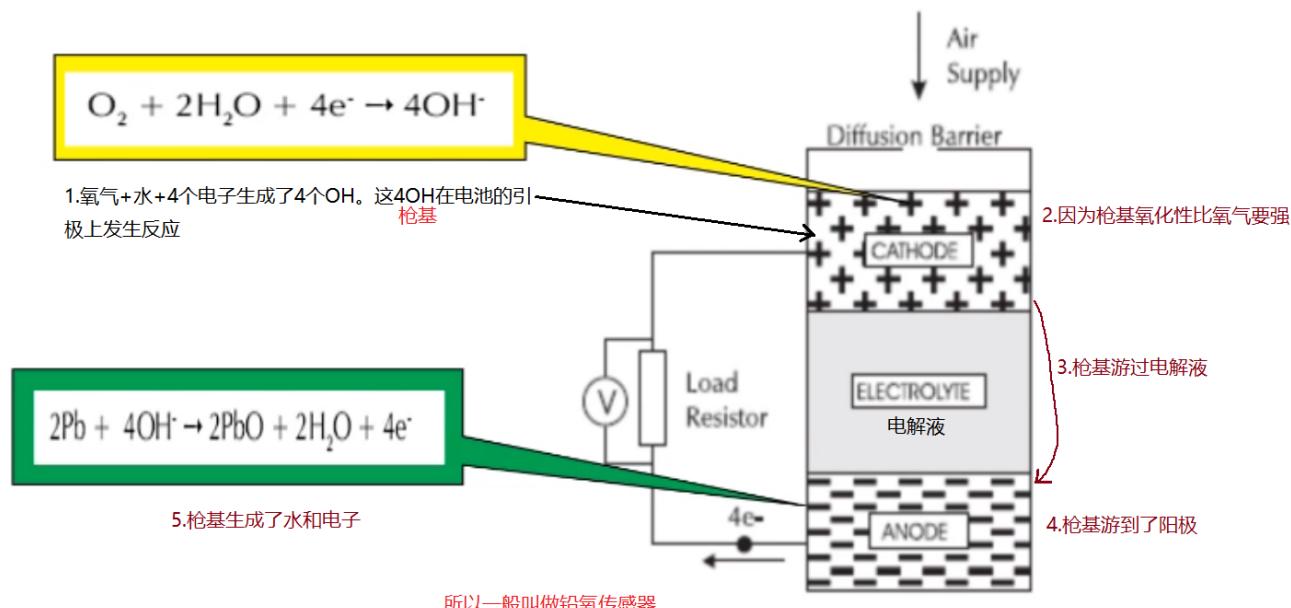


NDIR传感器的被测气种多达几十种

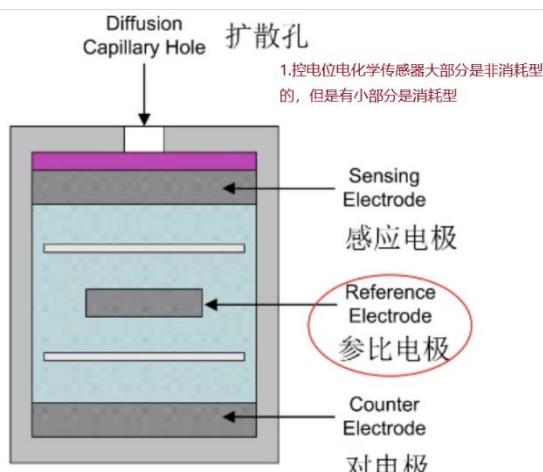
## 电化学传感器

电化学气体传感器分为3种，

### 1. 原电池型氧气传感器



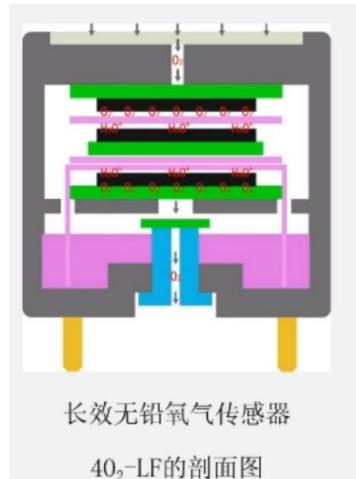
### 2. 控电位型电化学传感器



当引入了参比电极之后，二电极传感器的缺点可以被三电极的传感器所克服。简单的说，就是两点：

1. 三电极能够测量的气体量程比二电极的大得多。
2. 三电极的传感器的线性比二电极的好得多。

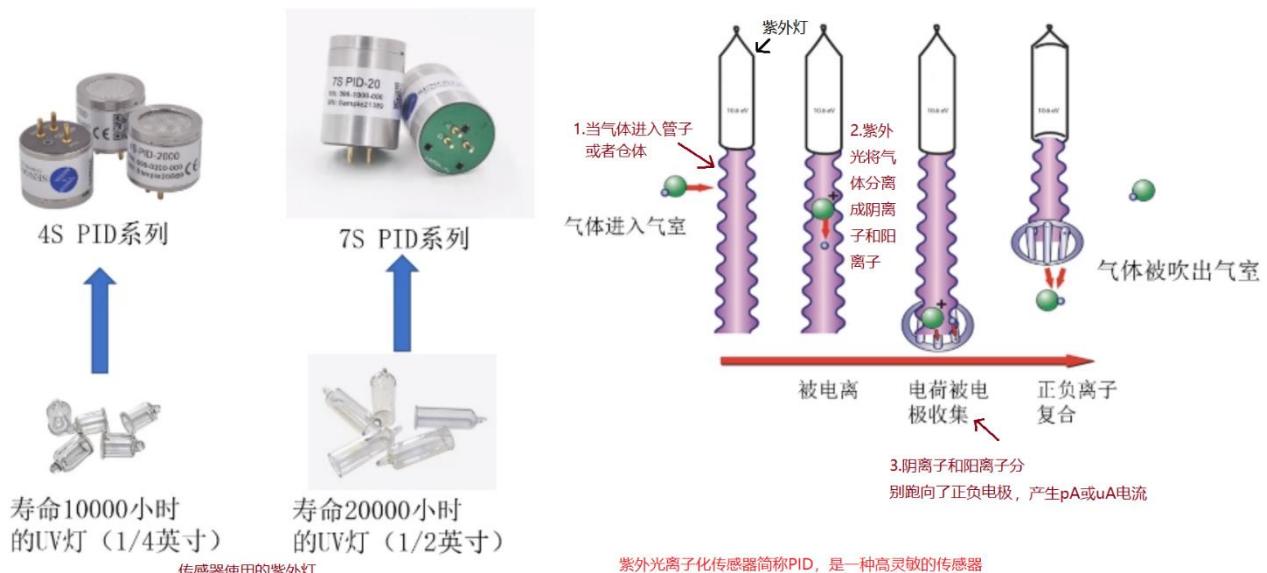
### 3. 氧气泵型氧气传感器



工作原理描述如下：

- 氧气从传感器的顶部毛细孔进入传感器。绿色的是电极膜，黑色的是催化剂，粉色的是酸性电解液。
- 氧气在工作电极上被还原，化学方程式是： $O_2 + H^+ = H_2O$
- 水在对电极上被重新分解成氧气和H<sup>+</sup>，化学方程式是： $H_2O = O_2 + H^+$
- 氧气从传感器的底部排出传感器，所以叫做氧气泵型的传感器。

## 紫外光离子化气体传感器



常见无机物			
SN	物质名	CF	IE (eV)
1	联氨	2.6	8.1
2	一氧化氮	5.2	9.26
3	硫蒸气	0.1	9.4
4	二氧化氮	16	9.75
5	磷化氢	3.9	9.87
6	砷化氢	1.9	9.89
7	硫化碳	1.2	10.07
8	氯气	9.7	10.16
9	硫化氯	3.3	10.45
10	溴气	1.3	10.51
11	二氧化氯	NR	10.57
12	四氯化碳	NR	11.47
13	四氯硅烷	NR	11.79
14	一氧化碳	NR	12.3
15	二氟化氯	NR	13
16	氟化氢	NR	13.6
17	六氟化硫	NR	15.3
18	四氯化碳	NR	>15.3
19	氯气	NR	15.43

常见有机物			
SN	物质名	CF	IE (eV)
1	对二甲苯	0.45	8.44
2	邻二甲苯	0.59	8.56
3	间二甲苯	0.43	8.56
4	甲苯	0.5	8.82
5	苯	0.53	9.25
6	正丁烯	0.9	9.58
7	汽油	0.9~1.0	
8	航空煤油	0.6~0.7	
9	柴油	0.9	
10	丙烯	1.4	9.73
11	环己烷	1.4	9.86
12	异丙醇	6	10.12
13	正己烷	4.3	10.13
14	乙醇	3.1	10.5
15	乙烯	9	10.51
16	环氯乙烷	13	10.57
17	正丁烷	100	10.57
18	乙酸	22	10.66
19	牛顿	NR	10.85

常见衍生物			
SN	物质名	CF	IE (eV)
1	偏二甲肼	0.8	7.28
2	二甲基二硫	0.2	7.4
3	N,N 二甲基乙胺	1	7.74
4	六甲基二硅氮烷	0.2	8.6
5	异丙硫醇	0.66	9.15
6	吡啶	0.7	9.25
7	全氯乙端	0.57	9.32
8	碘甲烷	0.22	9.54
9	溴乙烯	0.4	9.8
10	氯乙烯	2	9.99
11	3-氯丙烯	4.3	9.9
12	仲基磷酸二甲酯	4.3	10
13	三溴甲烷	2.5	10.48
14	溴甲烷	1.7	10.5
15	1,1,2,2-四氯乙烷	NR	11.1
16	光气	NR	11.2
17	二氯甲烷	NR	11.37
18	1,1,2-三氯三氟乙烷	NR	11.99
19	硫喷氮	NR	13

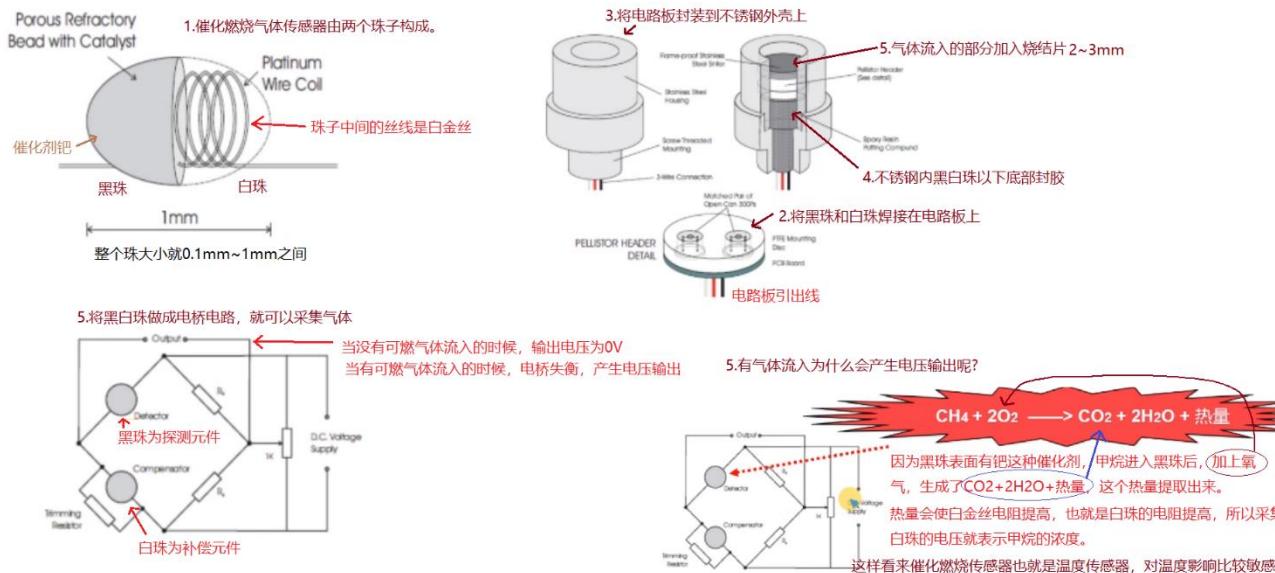
小于10.5eV的气体可以被电离，大于10.51eV气体不能被电离

IE表示每一种物质能被电离的能量

CF表示被测物体浓度标定之后要乘以的系数

- PID 传感器使用具有一定能量的紫外灯使得被检测分子失去电子而带上电荷。
- 带电离子的移动产生与浓度相对应比例的电流。
- 将电子从化合物分子中分离所需要的能量被称为电离能 (IP) 。
- 对于检测特殊颗粒物质，光电离探测器电离能量一定要大于该物质的电离能才能够检测出该物质。
- 当测量ppm级到ppb级时，才会用到PID的技术。

## 催化燃烧型传感器



## 可燃气体爆炸极限

举例说明：

甲烷 CH<sub>4</sub> LEL 是 5%Vol 甲烷最低爆炸极限是5%Vol，也就是5%体积比

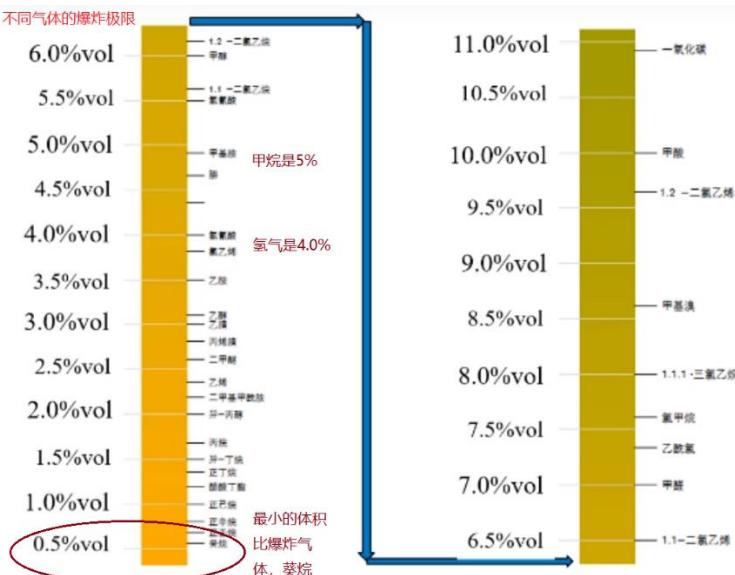
甲烷 CH<sub>4</sub> UEL 是 15%Vol 甲烷最高爆炸极限是5%Vol体积比



- **LEL:** (Lower Explosive Limit) 爆炸下限  
气体发生爆炸的最小浓度，通常以%LEL表示测量单位
  - **UEL:** (Upper Explosive Limit) 爆炸上限  
气体发生爆炸的最大浓度

CH<sub>4</sub> 5%vol 就是 100%LEL。

## 不同气体的爆炸极限



# 红外气体传感器，电化学传感器，UV 紫外离子传感器和催化燃烧传感器性能对比

1.去中华人民共和国住房和城乡建设部官网搜索000013338/2019-00407标准

表 E 常见气体探测器选用指南

常见介质		催化 燃烧型	热传 导型	红外气体型		半导 体型	电化 学型	光致 电离型	顺磁型		激光型	
				点式	开路				点式	开路	点式	开路
烃类	氢气	**	+	-	-	+	**	-	-	-	-	-
	轻质烃 (C <sub>4</sub> 以下)	两*表示这些气体常用的传感器类型 ***	+	**	+	+	-	+	-	+	+	+
	烃蒸气 (C <sub>5</sub> 以上)	**  +号表示该气体可以用，但是不常用	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
	卤代烃	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-

①红外传感器不能测量氢气，因为氢气是对称分子

②电化学不能测量轻质的烃，和碳5(C5)以上的烃

PID传感器无法电离氢气

- 催化燃烧传感器不能测：卤代烃（含F、Cl、Br、I的有机物）、硫化物，和浓度特别低的毒气。
- 红外气体传感器不能测：对称分子，和水的红外吸收峰有严重重叠的气体，报警极限非常低的剧毒气体。
- 电化学气体传感器不能测：在常温容易液化的VOC。
- 紫外光离子化传感器不能测：电离能IE>10.6eV的气体。

## 地球大气典型构成

地球大气典型构成，以ppm计

气体	构成	
	干燥	潮湿
<b>主要气体</b>		
N <sub>2</sub> -氮气	地球含量最高，有78%	780 840
O <sub>2</sub> -氧气	地球含量第2，20.9%	209 450
H <sub>2</sub> O-水蒸气	0	15 748
Ar-氩气	9 340 ppm	9 193
CO <sub>2</sub> -二氧化碳	340 ppm	335
<b>微量气体</b>		
Ne-氖气	18	18
He-氦气	5	5
CH <sub>4</sub> -甲烷	1.8	1.8
Kr-氪气	1.1	1.1
H <sub>2</sub> -氢气	0.5	0.5
N <sub>2</sub> O-一氧化二氮	0.3	0.3
CO-一氧化碳	0.09	0.09
Xe-氙气	0.09	0.09
O <sub>3</sub> -臭氧	0.07	0.07
总微量气体	3.05	3.0
总共	1000 000	1000 000

ppm——Part Per Million  
百万分之一

20°C,68%RH的湿度是  
15748ppm的水蒸气。

地球大气总共有这些  
气体构成

甲烷和一氧化二氮都属于温室气  
体，和二氧化碳一样，产生温室  
效应。

空调用的氟利昂也是温室气体

1Vol.-%=10000 ppm；假定潮湿空气：20°C相对湿度68%

## 大气压与海拔的关系

地球大气总质量约有5千万亿吨 ( $5.235 \times 10^{18}$  千克)，作用于地球  $0.507 \times 10^{15}$  平方米表面上。这就是我们有 10325千克/平方米的大气压，对应标准压力1013毫巴的原因。大气压随海拔增加而降低。

$$1\text{千克压力} = \text{大气压} 1013\text{毫巴}$$

也就是1个平方米分到10吨压力  
1个平方厘米有1.03千克(1千克)压力

海拔	大气压	高度	大气压
-1000米	1148毫巴	2000米	795毫巴
-500米	1078毫巴	3000米	701毫巴
0米	1013毫巴	4000米	616毫巴
500米	952毫巴	5000米	540毫巴
1000米	900毫巴	6000米	472毫巴
1500米	840毫巴	8000米	356毫巴

大气压力较低时给定体积下存在较少分子，因此测量分压的气体检测仪总是取决于大气压力。

比如氧气传感器，就是测量氧分压的，所以氧气传感器跟压  
力是密切相关的

- 大气中氮气占78%vol以上，完全惰性。尽管其含氮量很高，但气态时却无法用做植物的肥料。
- 目前只有放射性氦离子化检测器 (HID) 和放电离子化检测器 (DID) 能够将氮气电离并检测。

## 氧气传感器类型介绍

- 缺氧会发生什么？

氧气浓度 Vol.-%	氧气分压 单位：毫巴	症状
低于17	低于170	氧缺乏导致的危险倾向
11~14	110~140	难以察觉到的身体机能和思维能力降低
8~11	80~110	持续处在该环境一段时间没有任何警觉后，可能突然失去意识
6~8	60~80	几分钟内失去意识，如果立即抢救可能苏醒
低于6	低于60	立刻失去意识

能够检测氧气的传感器类型

SN	技术类别	体积	功耗	量程	寿命
1	电化学氧气泵型	小	uW量级	30%vol	>5年
2	电化学原电池型	小	uW量级	30%vol	<2年
3	半导体激光 TDLAS	大	10W量级	ppm ~ %vol	>3年
4	顺磁氧	中	W量级	%vol量级	>3年
5	氧化锆	中	W量级	%vol量级	>1年
6	荧光淬灭	小	uW量级	%vol量级	>3年
7	超声波	中	100mW量级	%vol量级	>3年

主要测量760nm的位置，波段对氧气的反应  
氧气在磁铁上顺着南极和北极走  
汽车用得多  
荧光在氧气的环境熄灭的比较快  
超声波一般用在管道  
氧气检测和流速检测

- 富氧会发生什么？

氧气浓度如果超过25%，不会被人类感知，但会造成严重后果：易燃材料会发生自燃，例如化纤织物。

## 二氧化碳特性

- 不同浓度的CO<sub>2</sub>对人体造成的影响：

浓度	症状
250 – 400 ppm	室外环境空气正常的背景值
400 – 1,000 ppm	通风良好的室内环境
1,000 – 2,000 ppm	糟糕空气，会产生犯困
2,000 – 5,000 ppm	头疼、犯困，注意力减退，心跳加速，恶心
>5,000 ppm	造成永久的大脑损伤、昏厥，甚至死亡。



分析级的红外CO<sub>2</sub>传感器

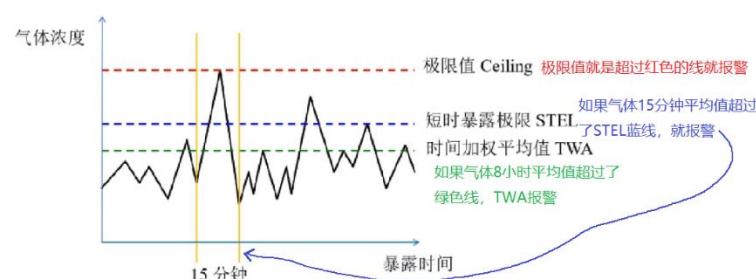


民用级的红外CO<sub>2</sub>传感器

## 气体检测仪表的报警极限

### LC50 比率

- LC<sub>50</sub>中LC代表致死浓度，反映了持续吸入空气中该气体一段时间后（一般为4小时），杀死50%实验动物（实验室白鼠）的气体浓度。
- TWA(Time Weighting Average)——8小时内的时间加权平均值。
- STEL(Short Term Exposure Limit)——15分钟内的短时间暴露极限值。
- Ceiling 浓度——一个没有劳动保护的工人允许暴露的最大浓度值，即使是极短的时间也不允许。



限制值	选择对应物质的相应限制值
5000ppm	二氧化碳
1000ppm	丙烷, 丁烷
500ppm	丙酮
200ppm	丁酮 (MEK)
100ppm	丁醇
50ppm	正己烷, 甲苯
20ppm	乙腈
10ppm	氯苯
5ppm	二乙胺
1ppm	1,1,2,2-四氟乙烷
500ppb	氯气
200ppb	氯甲酸甲酯
100ppb	二氧化氯
50ppb	癸硼烷
20ppb	光气
10ppb	异氰酸甲酯
5ppb	MDI二苯基甲烷二异氰酸酯

## 一氧化碳CO特性

- CO对人体的伤害在于阻止人体红细胞与氧气结合，从而导致人体缺氧，人体直接的反映就是头痛，呼吸困难等。严重时直接致人死亡。

默认报警设置点	TWA	STEL	1级报警	2级报警
H <sub>2</sub> S 硫化氢	10 ppm	15 ppm	10 ppm	15 ppm
SO <sub>2</sub> 二氧化硫	2 ppm	5 ppm	2 ppm	5 ppm
HCN 氰化氢	4.7 ppm	10 ppm	4.7 ppm	10 ppm
CO	35 ppm	200 ppm	35 ppm	200 ppm
Cl <sub>2</sub> 氯气	0.5 ppm	1.0 ppm	0.5 ppm	1.0 ppm
NO <sub>2</sub> 二氧化氮	2 ppm	5 ppm	2 ppm	5 ppm
NH <sub>3</sub> 氨气	25 ppm	35 ppm	25 ppm	50 ppm
PH <sub>3</sub>	0.3 ppm	1.0 ppm	0.3 ppm	1.0 ppm
ETO	1 ppm	5 ppm	1 ppm	5 ppm
ClO <sub>2</sub>	0.1 ppm	0.3 ppm	0.1 ppm	0.3 ppm
O <sub>3</sub> 臭氧	0.1 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	0.2 ppm
O <sub>2</sub>	NA	NA	19.5%	23.5%

## CO对人体的影响：

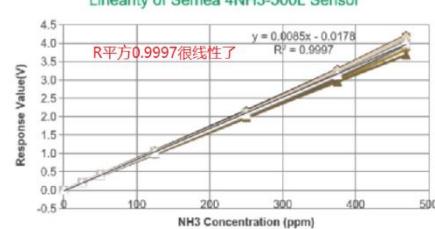
浓度(ppm)	对人体影响
50	8小时内允许暴露的水平
200	在2-3小时内可能出现头痛症状
400	在1-2小时内出现头痛及恶心症状
800	在45分钟内头痛，眼花，恶心，在2小时内可能死亡
1600	在20分钟内头痛，眼花，恶心，在1小时内可能死亡
3200	在5-10分钟内头痛，眼花，30分钟内可能死亡
6400	在1-2分钟内头痛，眼花，10-15分钟内死亡
12800	1-3分钟内立即死亡

## 电化学气体传感器参数指标

### 电化学传感器量程

- 电化学气体传感器的量程范围有多宽？

答：不同的气体传感器都有各自的量程范围，低至1ppm(ppm为百万分之一)，高至100%vol(体积比)。1ppm量程的传感器多是测量特毒的毒气，100%vol量程的多是测量高浓氧气。医疗氧传感器的量程比较特殊，例如：1500mbar，这个单位的意思是在大约1.5个标准大气压下，传感器最高能测到100%vol，计算式为1500 mbar \* 100%vol = 1500 mbar。(1标准大气压=1013mbar)。



氨气传感器输出是线性的

### 过载量程

这个过载量程叫‘最大载荷/荷载’告诉用户，在测量的气体浓度达到最大荷载的ppm时，可以短时间(几分钟)测量，而传感器不会永久性损坏，但是测量性能无法满足规格书的所有参数。如果测量气体浓度超过了最大荷载，那么传感器永久性损坏。

#### 产品描述

本产品用于测量一氧化碳气体的浓度，可以通过管脚来替换标准的四系列一氧化碳电化学传感器。

#### 性能参数

量程：0~500 ppm	0~100 ppm
最大荷载：2000 ppm	200 ppm
灵敏度(20 °C) : $0.075 \pm 0.020 \mu\text{A}/\text{ppm}$	$0.60 \pm 0.15 \mu\text{A}/\text{ppm}$
响应时间(T90) : $\leq 15 \text{ s}$	$\leq 25 \text{ s}$
基线(20 °C) : $< \pm 0.2 \mu\text{A}$	$< \pm 0.4 \mu\text{A}$
基线漂移(-40 °C ~ 50 °C) : <3 ppm	< 0.2 ppm
分辨率: 1 ppm	0.1 ppm
线性度: 线性	线性
偏压: 0 mV	0 mV



#### 产品描述

本产品用于测量硫化氢气体的浓度，可以通过管脚来替换标准的四系列硫化氢电化学传感器。

#### 性能参数

量程：0~100 ppm	0~100 ppm
最大荷载：200 ppm	200 ppm
灵敏度(20 °C) : $0.60 \pm 0.15 \mu\text{A}/\text{ppm}$	$0.60 \pm 0.15 \mu\text{A}/\text{ppm}$
响应时间(T90) : $\leq 25 \text{ s}$	$\leq 25 \text{ s}$
基线(20 °C) : $< \pm 0.4 \mu\text{A}$	$< \pm 0.4 \mu\text{A}$
基线漂移(-40 °C ~ 50 °C) : <0.2 ppm	< 0.2 ppm
分辨率: 0.1 ppm	0.1 ppm
线性度: 线性	线性
偏压: 0 mV	0 mV



## 传感器灵敏度

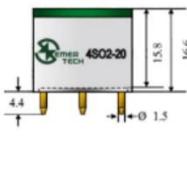
- 定义：被测气体改变一个单位浓度，例如1ppm，传感器所获得的输出电流(uA)或电压(mV)的改变量。

### 产品描述

本产品用于测量二氧化硫气体的浓度，可以通过管脚来替换标准的四系列二氧化硫电化学传感器。

### 性能参数

量程：0~20 ppm
最大荷载：150 ppm
灵敏度( $20^{\circ}\text{C}$ )： $0.50 \pm 0.10 \mu\text{A}/\text{ppm}$
响应时间( $T_{90}$ )： $\leq 45 \text{ s}$
基线( $20^{\circ}\text{C}$ )： $< \pm 0.2 \mu\text{A}$
基线漂移( $-20^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$ )： $< 0.5 \text{ ppm}$
分辨率：0.1 ppm
线性度：线性
偏压：0 mV

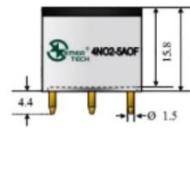


### 产品描述

本产品用于测量二氧化氮气体的浓度，可以通过管脚来替换标准的四系列二氧化氮电化学传感器。

### 性能参数

量程：0~5 ppm
最大荷载：20 ppm
灵敏度( $20^{\circ}\text{C}$ )： $0.65 \pm 0.20 \mu\text{A}/\text{ppm}$ (负信号)
响应时间( $T_{90}$ )： $\leq 90 \text{ s}$
基线( $20^{\circ}\text{C}$ )： $< \pm 0.4 \mu\text{A}$
基线漂移( $-20^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$ )： $< 0.5 \text{ ppm}$
分辨率：50 ppb
线性度：线性
偏压：0 mV



氧化性气体的传感器输出负信号，例如：O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、ClO<sub>2</sub>、

- 问：灵敏度单位是什么？

答：对毒气传感器来说，最常见的单位是nA/ppm或uA/ppm。对常量氧传感器来说，其单位是uA@20.9%vol O<sub>2</sub>，意思是在空气中，输出的电流是多少微安。对医疗氧气传感器来说，其单位是mV@20.9%vol O<sub>2</sub>，医疗氧气传感器的最大量程都是1500mBar O<sub>2</sub>。

- 问：同一个型号的传感器灵敏度误差有多大？

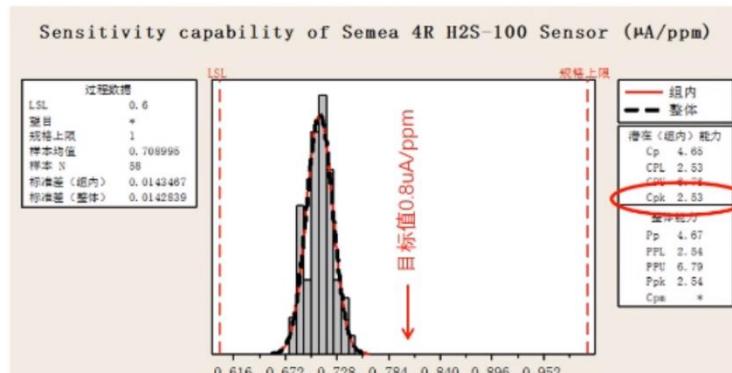
也就是同一批发货里面，每个传感器参数差异有多大

- 答：具体需要看灵敏度后面的误差范围，以盛密科技的硫化氢传感器4H2S-100为例，其灵敏度是 $0.8 \pm 0.2 \mu\text{A}/\text{ppm}$ 。其中“ $\pm 0.2\mu\text{A}$ ”就是传感器的个体差异。

### 性能参数

量程：	0~10 ppm
最大荷载：	30 ppm
灵敏度( $20^{\circ}\text{C}$ )：	$1.5 \pm 0.5 \mu\text{A}/\text{ppm}$
响应时间( $T_{90}$ )：	$\leq 90 \text{ s}$
基线( $20^{\circ}\text{C}$ )：	$< \pm 0.3 \mu\text{A}$
基线漂移( $-30^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$ )：	$< 100 \text{ ppb}$
分辨率：	2 ppb
线性度：	线性
偏压：	0 mV

这是硫化氢传感器，是所有传感器中灵敏度最大的，达到了 $1\mu\text{A}/\text{ppm}$ 以上



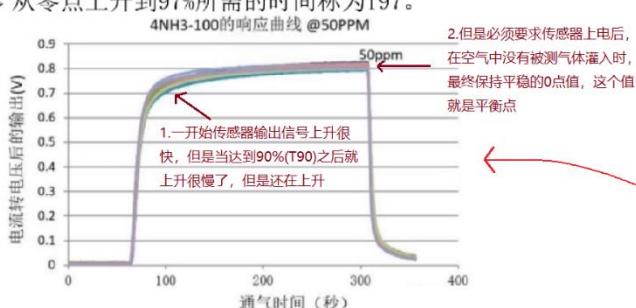
## 传感器响应时间

- 定义：

传感器信号从零点上升到通气平衡点一定百分比，所需的时间称为响应时间，

通常用T<sub>90</sub>来描述。

- 从零点上升到平衡信号值的50%所需要的时间称为T<sub>50</sub>；
- 从零点上升到90%所需的时间称为T<sub>90</sub>；
- 从零点上升到97%所需的时间称为T<sub>97</sub>。



- 问：如何确定零点和平衡点呢？

答：对于常规气体传感器，当它暴露在空气中3分钟之内读数变化不超过1个分辨率，即认为是平衡了。具体地说，对于O<sub>2</sub>传感器，读数变化不超过±0.1%，即认为平衡；对于CO传感器，读数变化不超过1ppm，即认为平衡；对于H<sub>2</sub>S传感器，读数变化不超过0.1ppm，即认为平衡。有很多吸附性和腐蚀性气体比较特殊，通气后的输出电流很难“走平”，这是由气体本身的物理化学性质决定的。例如4NH3-100传感器的平衡曲线就是这样。

问：有的传感器通气后读数会一直上升，如何确定平衡点呢？

答：对于吸附性强的气体，其传感器的T90计算和CO、H<sub>2</sub>S常规气体是不一样的。例如，在NH<sub>3</sub>传感器的规格书上“T90”后面会跟上一句“<60s calculated from 5 min. exposure time”。它的意思是说，通气5分钟，即认为平衡，然后用5分钟时候的灵敏度来计算T90时间。这里的“通气5分钟”也是有技术条件的：

- A. NH<sub>3</sub>气体流速为500±100ml/min；
- B. 管路和流量计是特氟龙材质或不锈钢的；
- C. NH<sub>3</sub>浓度在量程范围之内；
- D. 流动的NH<sub>3</sub>气体和传感器之间不能有任何薄膜或钢网的阻挡。

常见有吸附性的气体包括：HF、HCl、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、ETO、H<sub>2</sub>S(吸附性从高到低排列)。

常见的没有吸附性的气体包括：O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等等。

### 传感器恢复时间和归零时间

- 恢复时间的定义：

是表述传感器从标准气体恢复到零点气体时，信号回复快慢的一个参数。常用的是RT90，它的意思是，从传感器通气平衡状态恢复到10%信号所花的时间。

例如，CO标准气是500ppm，当传感器信号从500ppm回到50ppm( $500\text{ppm} * 10\% = 50\text{ppm}$ )的这段时间，就是RT90了。

- 归零时间定义：

归零时间是表述从传感器通气平衡状态恢复到3个分辨率的读数所需要的时间。

例如，CO传感器的分辨率是1ppm，标准气是500ppm，当传感器信号从500ppm回到3ppm的这段时间，就是归零时间了。

就是当灌入气体释放之后

问：用不同浓度的标准气体测试EC传感器，RT90时间和归零时间会不一样吗？

答：是会不一样的。浓度越高，RT90时间和归零时间越长。这是因为传感器内部的催化剂将气体催化需要时间。浓度越高，所需要催化的时间就会越长。但这个变化往往不是那么明显。

问：不同的温度下，EC传感器的响应时间和恢复时间一样吗？

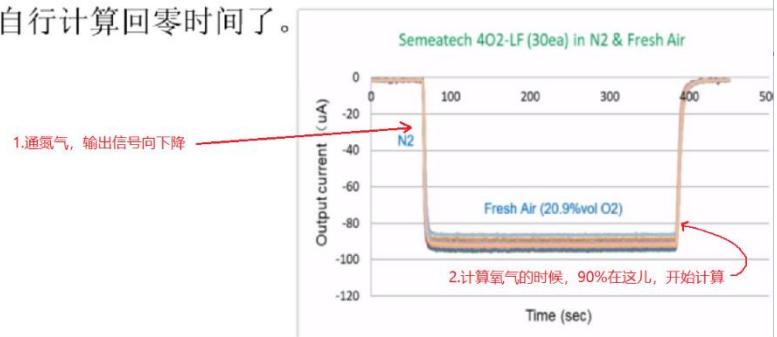
答：不一样。温度越高，响应时间和恢复时间越短，温度越低响应时间和恢复时间越长。这是因为化学反应的速度跟温度之间是正相关的。

问：所有的EC传感器在规格书上都写了RT90和归零时间吗？

答：几乎所有的传感器规格书上都会有响应时间T90，例如盛密科技的4NH3-100S，T90时间就写的是40秒，这意味着盛密出厂的传感器T90都会小于40秒。关于回零时间，我会按照客户的要求，给予客户传感器的响应曲线，这样客户就能够自行计算回零时间了。

问：毒气传感器和氧气传感器RT时间的计算方法一样吗？

答：不一样。毒气传感器从零气往上升计算T90，从平衡标准气下降计算RT90和归零时间。而氧气传感器是从空气20.9%vol下降到报警点18.0%vol，算出平衡的时间，然后再计算T90。



## 传感器分辨率

- 定义：

分辨率（Resolution）是描述传感器能够分辨的最小的气体浓度改变量的参数。分辨率跟灵敏度（Sensitivity）和噪声相关，类似电子技术里面的一个参数——信噪比。计算公式是：

$$\text{Resolution} = 3 \times \text{Stdev} / \text{Sensitivity}$$

式中：

**Resolution**：传感器的分辨率，单位是ppm；

**Stdev**：在信号稳定的情况下，取60秒钟的标准差，单位可以是mV, uA, count；

**Sensitivity**：传感器的灵敏度，单位可以是mV/ppm, uA/ppm, count/ppm。

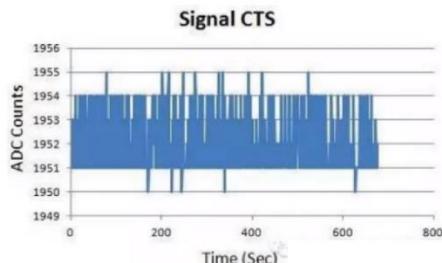
问：如何计算灵敏度？

答：将传感器和电路板系统的零点CTS平均值和通气平衡后的CTS平均值相减，取绝对值，再除以通气浓度即可得到。例如，零点CTS平均值为1952CTS，500ppm 通气平衡后的CTS平均值为3452CTS。

问该系统的灵敏度是多少？ **计算公式：**  $|1952 - 3452| / 500 = 3$  (CTS/ppm)

问题1：如何计算信号标准差？

答：在传感器信号被放大之后，会送入模数转换器ADC。系统噪声需要用标准差(STDEV)来衡量，STDEV可以通过Office Excel里的STDEV()函数来计算。例如，下图中信号的STDEV值计算之后为1.03CTS。CTS就是12bit ADC的值，ADC最好是16bit的。



这就得到了STDEV的值

$$3 \times \text{STDEV}/\text{灵敏度} = 3 \times 1.03/3 = 1.03 \text{ (ppm)}$$

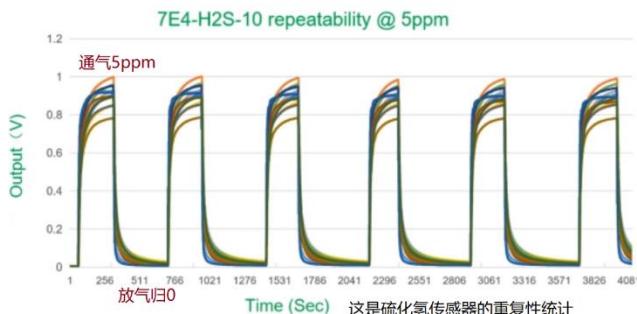
这就是系统分辨率  
固定倍数

传感器的分辨率和精度有什么关系?

答: 并无直接关系。传感器的分辨率是由上面的公式计算所得。传感器本身并无精度的概念, 所以传感器的规格书上也没有精度的参数定义。精度是描述仪器、仪表读数和气体真实值之间的差值, 也叫准确度, 表示方法有 $\pm x \text{ ppm} @ 100 \text{ ppm}$ ,  $\pm 5\% \text{ rel}$  或  $\pm 10\% \text{ F. S.}$ , 诸如此类。

## 传感器重复性定义

在同一天之内, 温度不变的情况下, 每小时通入一次同样浓度的标准气, 获得6次通气平衡的读数, 然后计算6次读数的标准差。该标准差越接近于0, 说明传感器的重现性越好。



## 传感器基线偏移, 零点偏移

基线偏移——又叫零点偏移, 或零点的一致性。它是一个统计量, 同种传感器, 统计至少50只个体, 按照3倍标准差计算出来的基线差异。例如,  $\pm 2 \text{ ppm CO}$  的等效值, 其意义是: 在室温环境中, 所有出厂的CO传感器在纯净的空气中的输出信号, 折合成CO读数, 都在 $[-2\text{ppm}, +2\text{ppm}]$ 范围之内。这个参数有些类似于运算放大器的失调电压 $V_{offset}$ , 懂电子线路的朋友们也许会理解得深刻一些。

- 问: 如果我有一只传感器, 在测量的时候超出了基线偏移的范围是不是就不能用了呢?  
答: 不是的。基线偏移的范围是针对新传感器的, 在使用了一段时间后, 传感器内部电极上都会有一定的污染物, 造成读数的偏高或偏低, 这也很正常。只要其基线偏移值的数值不要和仪表的报警值相比拟, 就可以标定之后继续使用了。例如环境中氨气浓度的报警值是30ppm, 而传感器零点往上漂了1ppm, 那么仅占报警值的3.3%, 对报警是不造成影响。但是如果零点往上漂了5ppm, 那就有点危险了。更危险的是负漂, 因为仪表一般都不会输出负数, 只会输出一个“0”, 这样会造成漏报警。

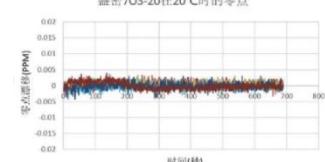
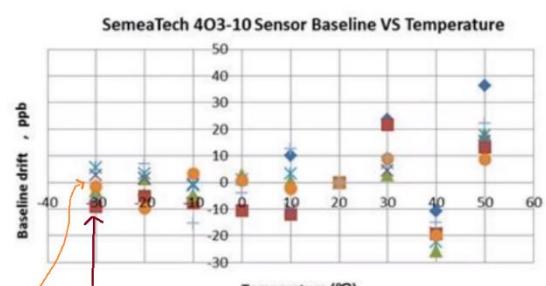
- 问: 什么因素会影响基线偏移的值?

- 答: 有很多因素都会影响它, 例如:

- 通入了高浓度的被测气体;
- 通入了其它的非被测气体;
- 被测气体湿度超过85%RH;
- 长时间超过传感器工作温度使用, 前放电路本身的零点就不理想等等。

### 零点温度特性定义

又叫零点温度漂移, 也是一个统计量, 指的是传感器在不同的温度下工作的时候, 零点随温度变化的值, 下面是盛密403-10的零点漂移图和20°C时候的零点数据。



在高低温测试的时候，如何测定基线漂移？

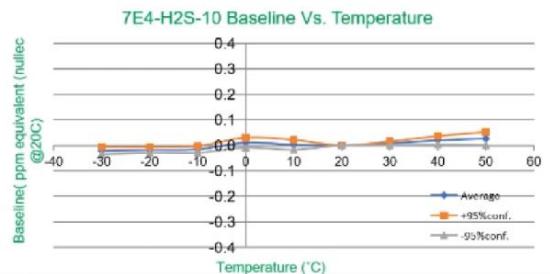
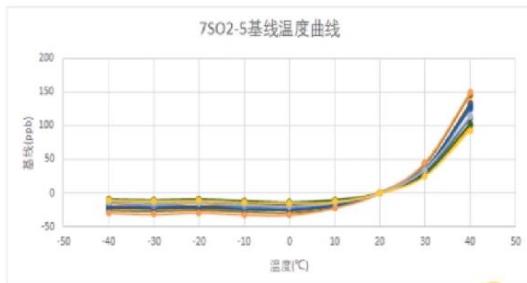
- 答：先在20℃的时候标定传感器的零点，然后让温箱降温，测定传感器低温时的零点漂移，再升温，测定高温时的零点漂移。变温的时候请注意：

1. 温度变化速度不要超过0.5℃/分钟。达到目标温度后，保温2小时再进行测试。

2. 测量温度不要超过传感器的工作范围。

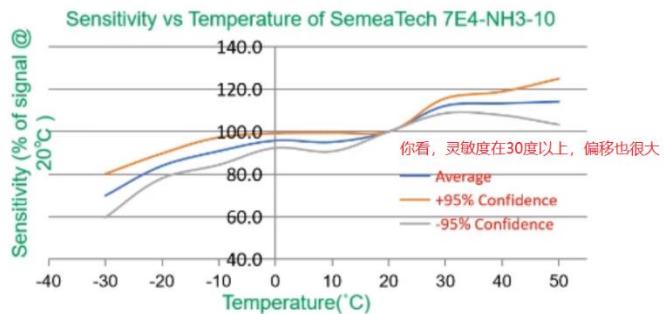
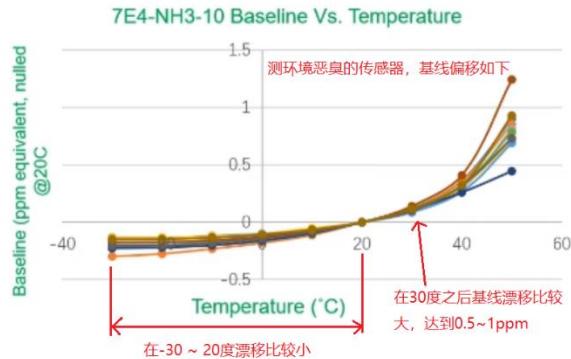
**基线随温度漂移的趋势是怎么样的？**

- 答：EC传感器在低温和室温的条件下，基线比较一致，是一个比较接近零点的值。在高温的时候，零点会升高比较多，例如NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>传感器，因此算法上需要做零点温度补偿，否则仪器的零点会不准，严重的会引起误报警。



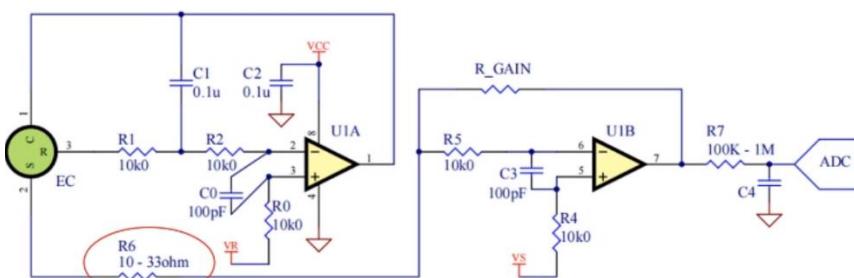
灵敏度温度漂移的量和基线漂移的量是成正比的吗？

- 答：不成正比。EC传感器的基线变化只有在高温的时候才明显，而传感器的灵敏度在低温时较低，在高温时较高，这是化学反应的普遍规律。



所以零点漂移(基线漂移)的温度补偿和灵敏度的温度补偿分别都要做

## 电化学传感器负载电阻



前级放大电路输入与传感器感应电极连接的电阻，叫电化学传感器负载电阻

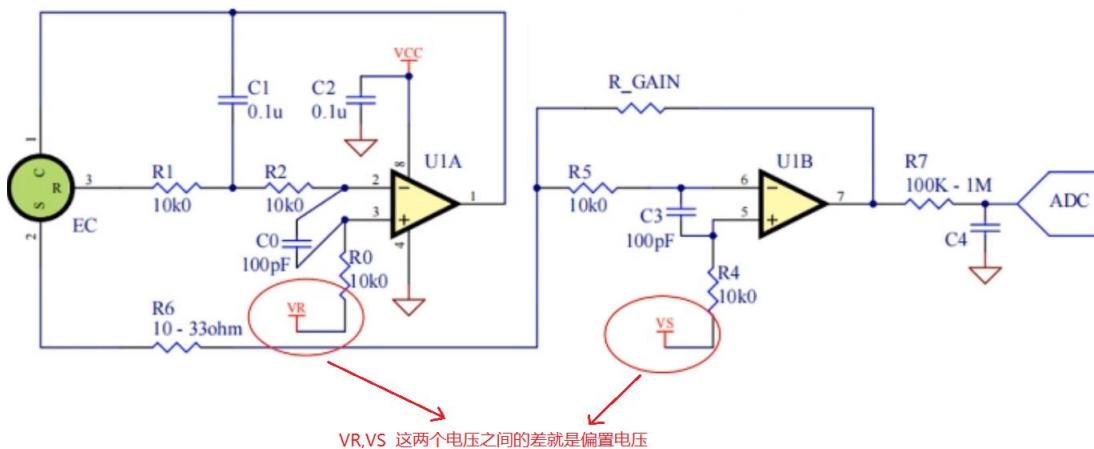
负载电阻主要目的是将传感器与运放隔离开，实现本质安全(本安)  
电路设计，易燃易爆场景的设计要求

- 问：R<sub>load</sub>是一个定值吗？  
R<sub>load</sub>(负载电阻)

答：不一定，但有一个大概的范围，从5ohm到33ohm。

## 电化学传感器偏置电压

偏置电压是感应电极电压值和参比电极电压值的差，即  $V_{bias} = V_s - V_R$ 。



答：不是的，不同气种的传感器对应的是不同的偏置电压：

- 偏置电压为零的传感器有CO、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、PH<sub>3</sub>、ClO<sub>2</sub>、COCl<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>、HCN、HF和O<sub>3</sub>。  
一氧化碳 硫化氢
- 偏置电压为+300mV的传感器有NO、ETO。  
一氧化氮和ETO
- 偏置电压为+200mV有HCl传感器。  
氯化氢
- 偏置电压为+250mV有C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>传感器。  
乙烯

- 三电极氧气泵原理的O<sub>2</sub>传感器是-600mV偏压的。

- 问：V<sub>s</sub>和V<sub>R</sub>是随便选择的吗？

运放正电源电压

答：不是的。无论V<sub>s</sub>还是V<sub>R</sub>都不要选择运放的上轨和下轨，而要离上轨和下轨一定的电压差，例如0.7V的电压差。只有这样，才能让传感器的线性达到最佳。

- 问：V<sub>bias</sub>的精度应该选择多少mV？

答：为了保证传感器信号大小的一致性，交叉干扰的一致性，我推荐V<sub>bias</sub>的精度控制在±10mV之内。  
如果是300mv的偏置电压，那么就控制在290mV~310mV之间

## 电化学传感器压力范围

EC传感器能够正常工作的大气压范围，通常用mBar来表示。

注：一个标准大气压是101.3kPa，合1013mBar。

问：当压力变化的时候，传感器读数会如何变化呢？

答：一般来说，当压力缓慢变化的时候，传感器的灵敏度呈线性变化，气压越高，传感器输出电流就越大，他们之间的关系是线性的，正相关。

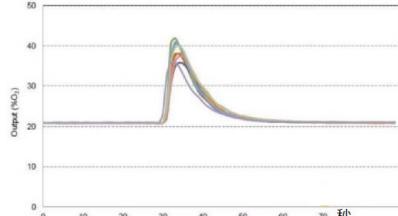
问：当压力快速变化的时候，传感器是否会损坏？

答：有可能会，传感器从常压快速变化到高压的时候，传感器电流会迅速变高，然后再下降到正常值。这种情况下要看传感器是否做了耐压力突变设计

问：为什么传感器在压力变化的时候，读数变化特别明显？

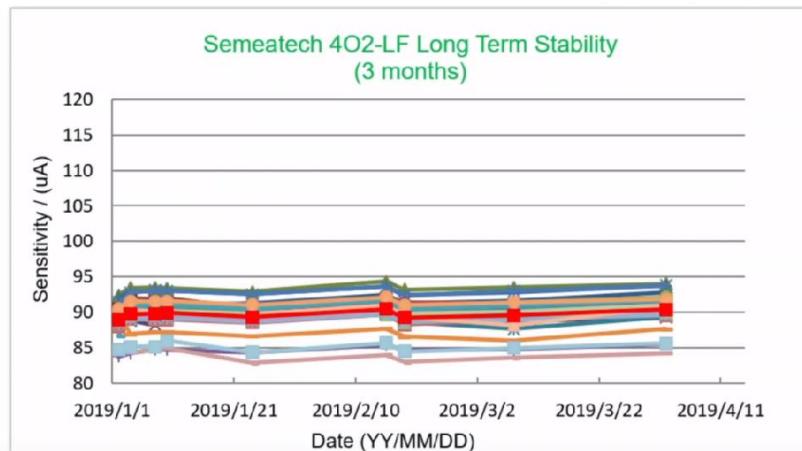
答：这是O<sub>2</sub>传感器固有的一个现象，如下图。但这种现象会在20sec之内消失。这个现象在高速升降

电梯上特别明显



## 电化学传感器长期稳定性定义

传感器的灵敏度随着时间的变化的量，一般以%来表示，也就是说，灵敏度1年会变化多少%。但下面这张图更直观。

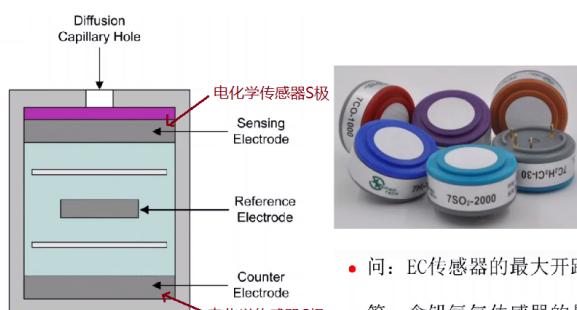


- 问：EC传感器的灵敏度一般是会上升还是下降？  
EC就是电化学的简称
- 答：如果壳体完好无损的话，EC传感器的灵敏度一般都是下降的。例如CO、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>传感器，如果放置在比较恶劣的工业环境中，灵敏度会随着时间不断下降。如果这些传感器放置在室内，温度、湿度都适宜人生活的环境，那EC传感器寿命在5年以上也是可能的。  
有些EC传感器是消耗型的，例如NH<sub>3</sub>、HF、HCl、HCN传感器，它的寿命是以ppm \* hour来表征的，例如5000ppm \* hour。
- 问：如果发现某传感器灵敏度大幅上升，会是什么问题？
- 答：如果发现灵敏度大幅上升的不正常现象，有可能是传感器壳体损坏了。有气体漏进传感器，造成输出电流增大。这种现象一般发生在氧气传感器上。
- 问：如果采购来的传感器长期不用，是不是需要买一个冰箱储存传感器？
- 答：最好有一个冰箱，放在冷藏室，而不要放在冷冻室。将传感器拿出冰箱时要注意，不要立即打开包装，因为此时打开包装，传感器外壳上会有冷凝水产生。
- 问：工作温度和保存温度之间有什么区别呢？
- 答：EC传感器的工作温度一般都在-20℃—50℃之间，根据型号不同，在常温情况下，寿命短则7个月，长则5年。而保存温度是让传感器在开包装之前，寿命尽量延长。  
电化学传感器一般不怕低温，而是怕高温

但是在断定“灵敏度大幅上升”之前，需要让传感器平衡时间超过24小时，不要在上电几分钟之内就断定传感器灵敏度上升了。对于绝大多数传感器，在上电的最初几分钟，输出信号都会比正常工作的时候大些，甚至是输出超过满量程的信号。例如需要偏压的传感器。

## 电化学传感器开路电压定义

当传感器开路时，感应电极（S）和对电极（C）之间能达到的最高电压差，单位为伏特（V）。此电压是为了仪器仪表的本质安全认证评估用的电压参数。本质安全认证所遵循的标准是GB3836.4。



### • 本质安全数据

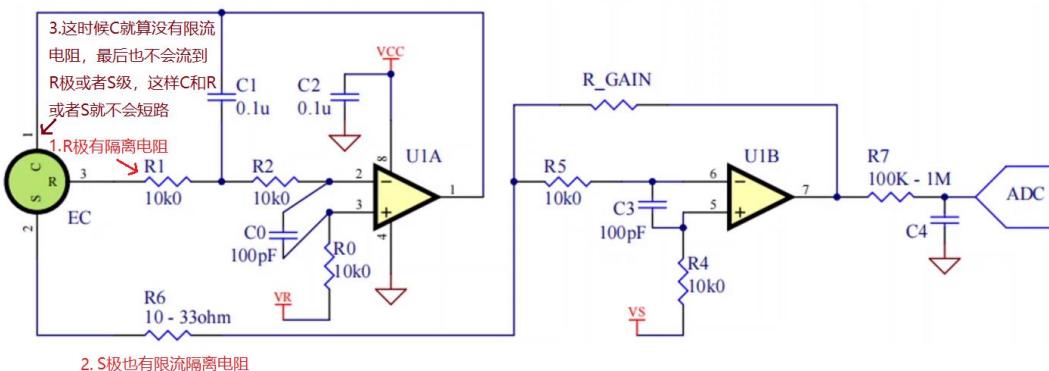
20 ppm乙炔时最大电流:	< 0.2 mA
最大开路电压:	1.3 V
最大短路电流:	< 1.0 A

- 问：EC传感器的最大开路电压最高多少伏？
- 答：含铅氧气传感器的最大开路电压是0.9V；毒气传感器最大开路电压，一般不会超过1.3V。这个实验用户自己也可以做，也可以找供应商提供数据。一般规格书上都会写的。这个数据来源不  
仅仅依靠实测，它其实是有电化学理论依据的。

问：最大短路电流，这个参数有什么用？

答：当仪表在申请本安认证的时候，电路上如果没有限流电阻，认证机构会假设仪表内的非电阻器件都是可以短路的，评估传感器瞬间短路的时候，所能达到的最大电流是否会  
产生电火花

- 问：如何避免产生最大短路电流？
- 答：和EC传感器三个电极连接的3根线，最好有隔离电阻作限流。隔离电阻的周边0.5mm之内，不能有其他网络的布线(trace)，因为本安的标准认为0.5mm之内的导体都是可能短路的。



## 电化学传感器交叉干扰定义

检测某特定气体的EC传感器对其它气体也有响应，并不能做到对单一气体响应。

英文是Cross sensitivity，简写“X\$”。

### 乙炔电化学传感器

我们向乙炔电化学传感器灌入硫化氢气体，发现乙炔传感器居然也有反映，比如硫化氢灌入50ppm气体到乙炔传感器，

乙炔传感器居然显示0.5ppm浓度值

### • 交叉灵敏度

气体	浓度 (ppm)	输出信号 (相当于ppm 乙炔)
硫化氢	50	<1
二氧化硫	10 向乙炔灌入二氧化硫气体	<1
一氧化氮	50 同上	<1
甲醛	10	<1
氨气	50	0
一氧化碳	100	<1
乙烯	100	<1
氯乙烯	100	<1
乙醇	200	<1

所以电化学传感器不只是针对单一气体参数反映，对其它气体也有反映，只是反映大小是否自己能接受

- 问：X\$系数如何解读？  
交叉灵敏度系数

- 答：下表中，第一列是干扰气体，第二列是测试时干扰气体的浓度，第三列是校正因子（CF），是相对于ETO气体的。

气体	浓度 (ppm)	校正因子(相对于 ETO)
一氧化碳	200	2.5
环氧乙烷	100	1.0
乙醇	200	2.0
甲醇	100	0.5
异丙醇	500	5.0
异丁烯	200	2.5
丁二烯	100	0.9
乙烯	100	0.8
丙烯	100	1.7
氯乙烯	100	1.3
乙酸乙烯酯	200	2.0
甲酸	150	3.3
甲醛	50	1.0
乙醚	200	2.5

- 校正因子(CF)怎么使用呢？举个例子，假设某安装有ETO传感器的气体检测仪是用ETO标定的，那么200ppm CO通入仪表后，未经处理的读数大约是80ppm，然后用CF值 $2.5 \times 80\text{ppm}$ ，则得到CO的真实读数200ppm。同样，100ppm乙烯通入ETO传感器之后，其未经处理的读数大约是125ppm，然后用CF值 $0.8 \times 125\text{ppm}$ ，则得到乙烯的真实读数100ppm。

- 问：EC传感器上有一层白色的膜，它有过滤干扰气体的作用吗？

- 答：没有。白色的膜是透气防水膜，有透气、防尘和防水的作用，对干扰气体没有过滤作用。干扰气体的过滤膜在传感器内部，不打开是看不到的。

- 问：内置的过滤器会失效吗？

- 答：会失效。无论是物理方法还是化学方法的过滤器，都会失效。所以EC传感器不能长时间在有干扰气体的环境中工作。当物理过滤器吸附饱和了，或化学过滤器反应耗尽了，也就不具有过滤干扰气的作用了。

- 物理过滤器最典型的就是活性炭，化学过滤器最典型的就是酸性高锰酸钾。

- 问：一般的传感器内置过滤膜能过滤些什么气体？

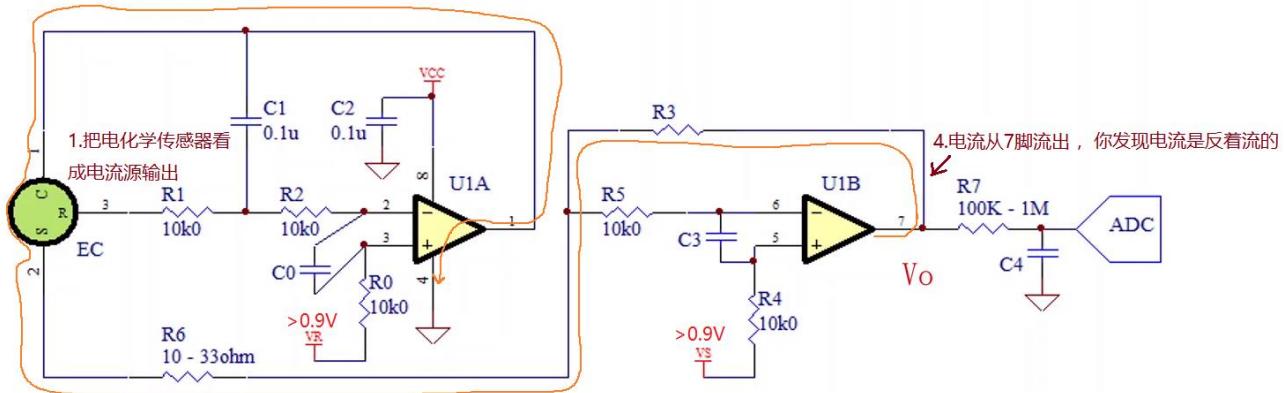
- 答：一般的过滤膜能过滤掉一些吸附性强的气体和有机挥发物气体(VOC)，例如 H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>。象H<sub>2</sub>和CO这样的小分子、非吸附性的气体是过滤不掉的。

## 电化学传感器气种选择

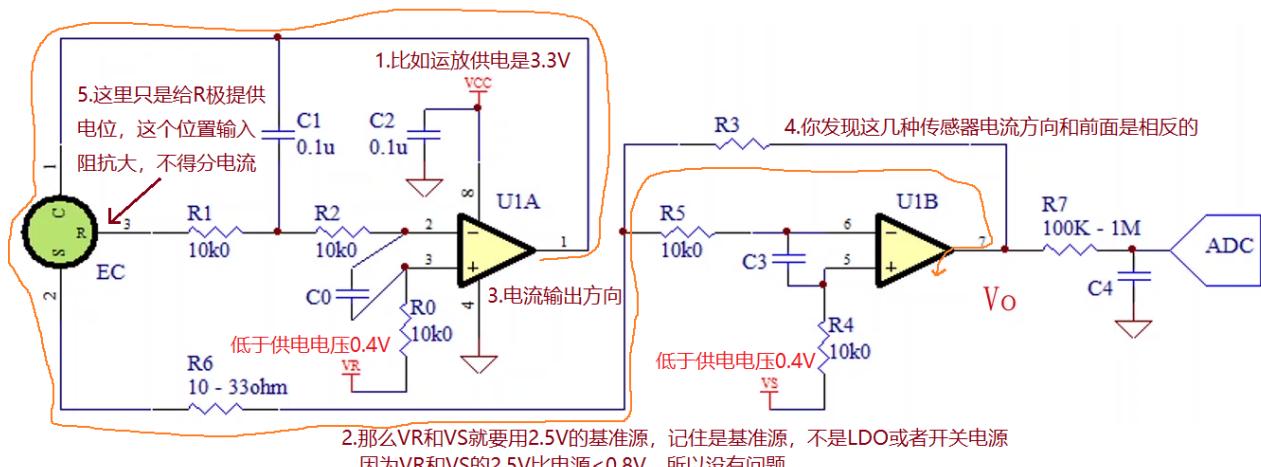
分子式	气体名称	应用场景	分子式	气体名称	应用场景
CO	一氧化碳	煤矿、石油、化工、冶金	C12	氯气 (氧化性)	污水处理、化工
H <sub>2</sub> S	硫化氢	煤矿、石油、化工	HCl	氯化氢 (200mV偏压)	化工、半导体
O <sub>2</sub>	氧气 (氧化性, -600mV偏压)	煤矿、石油、化工、冶金 半导体	HCN	氰化氢	化工
H <sub>2</sub>	氢气	化工、电力、冶金、 氢能源	CH <sub>3</sub> SH	甲硫醇	化工、环境监测
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	环氧乙烷 (300mV偏压)	化工	THT	四氢噻吩	管道煤气
SO <sub>2</sub>	二氧化硫	烟气排放、化工	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	氯乙烯	化工
NO <sub>2</sub>	二氧化氮 (氧化性)	烟气排放、地下矿山	O <sub>3</sub>	臭氧 (氧化性)	大气监测、水处理、医疗消毒、橡胶老化
NO	一氧化氮	烟气排放、医疗	HF	氟化氢 (氧化性)	化工、半导体
NH <sub>3</sub>	氨气	制冷、化工	CH <sub>2</sub> O	甲醛	化工、民用
PH <sub>3</sub>	磷化氢	粮仓熏蒸、半导体	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	乙炔	化工、钢瓶气房
ClO <sub>2</sub>	二氧化氯 (氧化性)	污水处理	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	乙烯 (250mV偏压)	化工、煤矿、水果储存

## 电化学传感器前级放大电路

- 当使用  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  传感器时候,  
 $VS = VR > 0.9V$ 。当浓度上升的时候,  $V_o$  上升。  
 2.因为这些是还原性气体, 零偏压  
 3.根据偏置电压>0.9V的要求

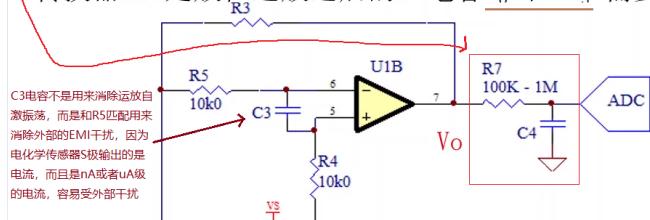


- 当使用  $\text{NO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{O}_3$  传感器的时候,  $VS=VR$ ,  $VR$  至少要比运放的供电电压低0.4V。当浓度上升的时候,  $V_o$  下降。  
 零偏压

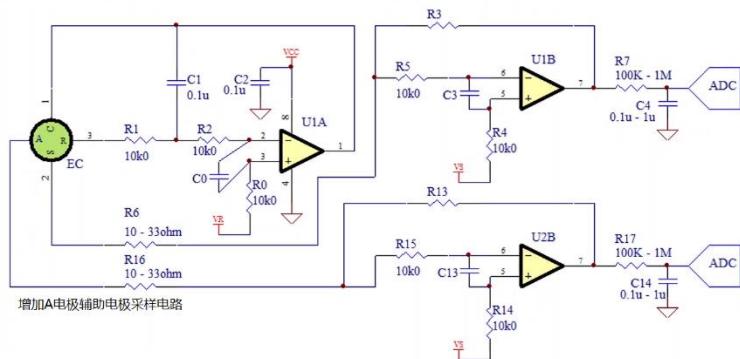


- 当使用  $\text{NO}$ 、 $\text{ETO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$  传感器,  $VS-VR=+300\text{mV}\pm 10\text{mV}$ ,  $VR>=0.9V$ 。当浓度上升,  $V_o$  上升。  
 非零偏压传感器, 也就是 $VS$ 和 $VR$ 电压是不一样的
- 当使用  $\text{HCl}$  传感器,  $VS-VR=+200\text{mV}\pm 10\text{mV}$ ,  $VR>=0.9V$ 。当浓度上升的时候,  $V_o$  上升。  
 非零偏压传感器, 也就是 $VS$ 和 $VR$ 电压是不一样的
- 当使用  $\text{C}_2\text{H}_4$  传感器,  $VS-VR=+250\pm 10\text{mV}$ ,  $VR>=0.9V$ 。当浓度上升的时候,  $V_o$  上升。
- 当使用  $\text{4O}_2\text{-LF}$  (氧气泵传感器) 的时候,  $VS-VR = -600\text{mV} \pm 10\text{mV}$ 。当浓度上升的时候,  $V_o$  下降。  
 氧气是氧化性气体, 所以偏压为负

注意:  $VR$  和  $VS$  的电压是由参考电压芯片提供的。在  $V_o$  后面, 需要增加一个  $RC$  滤波电路 ( $R_7 + C_4$ )。 $RC$  的参数需要根据用户的需求来调节。在  $RC$  滤波器之后, 最好再增加一级同向放大。模数转换器 ADC 是放在运放之后的。电容  $C_0$  和  $C_3$  需要根据运放的性能来调节, 默认值是  $100\text{pF}$ 。

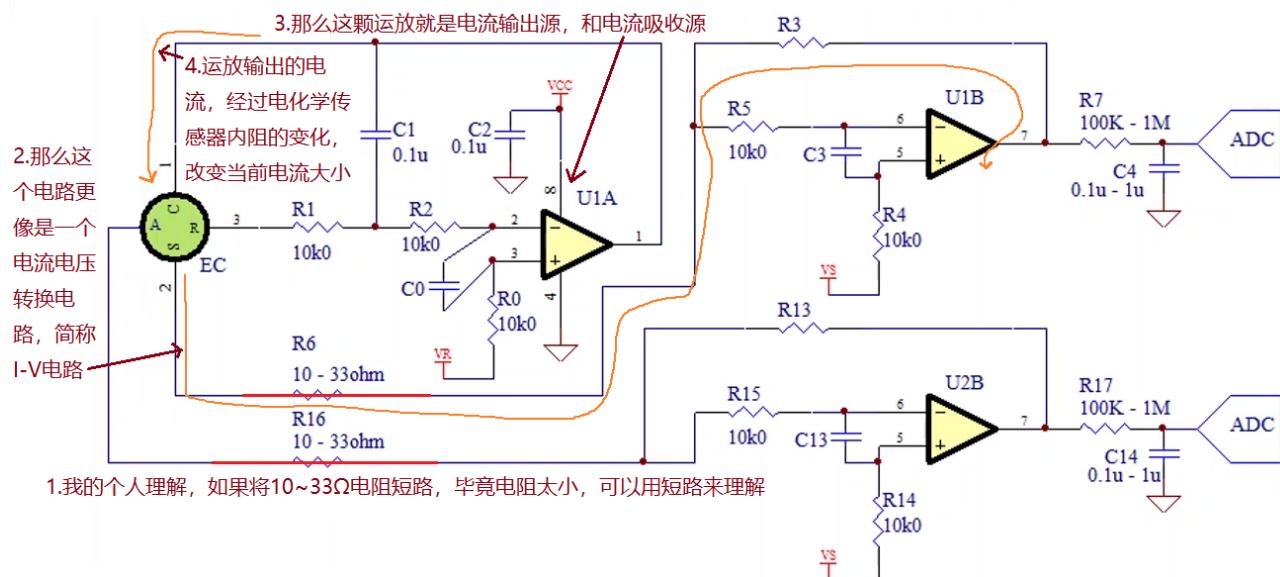


- 当使用四电极传感器，可以将“S”电极后面的电路复制到“A”电极后面。  $V_S = V_{S2} > 1.0V$ 。
- $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{SO}_2, \text{NH}_3$ 传感器：当气体浓度上升， $V_{os}$ 和 $V_{oa}$ 上升。
- $\text{NO}_2, \text{O}_3$ 传感器：当气体浓度上升， $V_{os}$ 和 $V_{oa}$ 下降。



以上是各类大厂电化学传感器的通用电路方式。

下面是我对电化学放大电路的个人理解



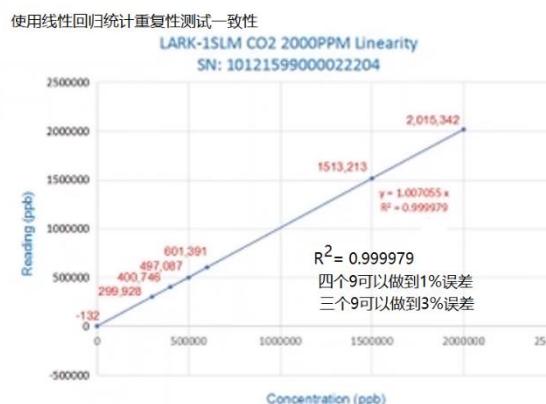
理论上如果输出电压不够，还必须在 U2B 输出之后，再加一级放大电路。这个看自己实际情况而调整。

## 红外二氧化碳传感器选项参数分析

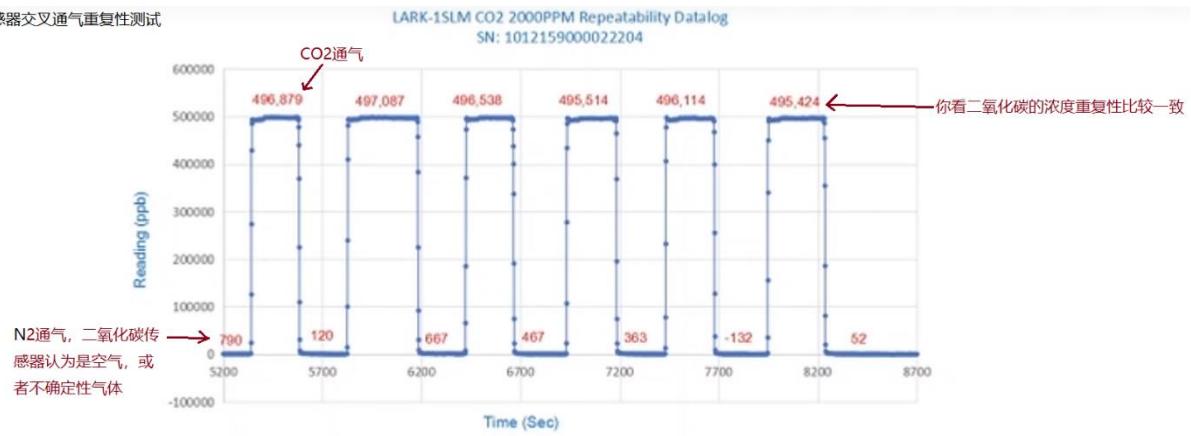
某厂二氧化碳传感器特点如下：

- 0 ~ 600 ppm以内，分辨率小于1 ppm，绝对误差小于2 ppm；
- 线性好， $R^2$ 大于0.9999；
- 响应时间T90和RT90时间小于8 sec；
- 1小时内零点重复性，极差小于2 ppm。

该传感器重复性测试



## 二氧化碳传感器交叉通气重复性测试



上图是6次交替通气N<sub>2</sub>和500 ppm CO<sub>2</sub>的重复性实验，每次通气时间为5分钟。通过曲线，我们可以看出，零点的极差可以控制在1 ppm以内，500 ppm浓度点的重复性极差可以控制在2 ppm以内。响应时间 T90 和RT90，均可以控制在8秒以内。