

文章编号:1000-582X(2011)12-048-06

纳米化卟啉阵列嵌入式气体检测系统

罗小刚^a, 柏兴洪^a, 侯长军^b, 霍丹群^b, 法焕宝^c, 杨 眉^b

(重庆大学 a. 生物流变科学与技术教育部重点实验室; b. 生物工程学院; c. 化学与化工学院, 重庆 400044)

摘 要:针对环境中挥发性有毒气体检测需求,基于纳米化卟啉阵列与微量气体发生化学反应导致其色谱产生变化的基本原理,设计了以 ARM9 S3C2440A 为核心、纳米化卟啉阵列为传感器的嵌入式气体检测系统。给出系统总体设计,光谱信号采集、信号处理、监控等主要功能模块结构电路及其控制软件,利用能量守恒微分方程,建立了采样气室温度流量控制模型,对化学传感器检测条件进行精确控制。最后应用该系统对氨气、庚醛、环己烷、己醛等典型微量气体进行了测试,其结果表明该系统能实现快速、准确的微量挥发性毒气检测。

关键词:纳米;卟啉;阵列;痕量;ARM9

中图分类号:TP212. 2

文献标志码:A

Analysis of embedded gas detection system based on nano-porphyrin arrays

LUO Xiao-gang^a, BAI Xing-hong^a, HOU Chang-jun^b, HUO Dan-qun^b, FA Huan-bao^c, YANG Mei^b

(a. Key Laboratory of Biological Evolution Science and Technology, Ministry of Education;

b. College of Bioengineering; c. College of Chemistry and Chemical Engineering,

Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: In view of the necessity of gas detection in environment, an embedded gas detection system is designed based on the basic principles of chromatography change of chemical reaction between nano-porphyrin arrays and micro-gas, which takes ARM9 S3C2440A as the core and nano-porphyrin array as the sensors. The overall program, the circuit organization and control software of the main function module such as spectrum signal acquisition, processing and monitoring are presented. With energy conservation differential equation, the control model of temperature and flow rate in the sample chamber is established, which can precisely control the detection conditions of chemical sensors. Some typical trace gases such as ammonia, enanthaldehyde, cyclohexane and hexanal are tested by the system, and the results show that the system can achieve rapid and accurate detection of trace volatile gas.

Key words: nanometer; porphyrin; array; trace; ARM9

20 世纪以来,随着科技进步,化学物质每年以近千种的速度增长,各类易燃、易爆和挥发性有毒气体也在不断的增加。许多工业作业(如石油、化工及矿井等)需要对相关气体进行严格监控,居室装修带

来的室内污染(如苯、甲苯等挥发性毒气)对人体的伤害也越来越突出^[1-2]。

目前,用于检测挥发性气体的方法很多,如红外分光光度法(IRSP)和非色散红外分析法

收稿日期:2011-07-30

基金项目:国家自然科学基金(30770568);教育部高校博士点基金(20090191110030);重庆市自然科学基金(CSTC, 2009BB5219);中央高校基本科研业务费资助(CDJXS10231119, CDJXS10231117)

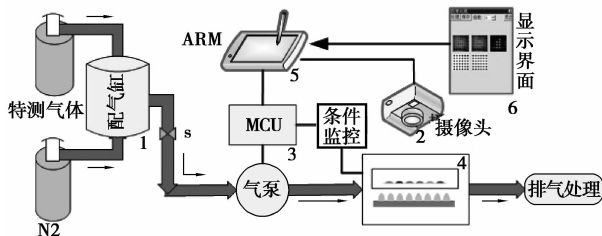
作者简介:罗小刚(1974-),男,重庆大学副教授,博士后,主要从事生物医学传感器、生物医学仪器方面的研究,

(E-mail)luosteel@163.com。

(NDIR)^[3-4],但这 2 种方法的灵敏度易受干扰;基于气相色谱法(GC)的气体检测法灵敏度高、选择性好,但仪器昂贵、检测复杂,而且不易实现现场快速检测;其它如滴定或者比色法、气体传感器直接检测法^[5-6]等,操作过程复杂、耗时较长、选择性较差等^[7]。笔者在总结现有的气体检测系统优缺点的基础之上^[8-9],基于纳米化卟啉传感器对微量化学物质的优秀光学敏感性,并结合嵌入式技术,设计了以嵌入式 ARM9 为核心控制的微量气体检测设备。系统能对多种有害挥发性气体进行痕量检测,如氨气、庚醛、环己烷、己醛等。

1 检测原理

金属卟啉由卟啉和金属离子络合而成,对气体具有明显的分子识别效应,气敏性能优良^[10-11]。金属卟啉自身带有颜色,和不同的气体接触后,发生键合作用,吸收光谱产生变化,呈现出不同的颜色改变^[12],而该变化可以唯一表征气体的特征信息,即颜色“指纹”信息^[13-15]。纳米化卟啉阵列作为系统前端检测传感器,传感器采用由 Sol-gel 制备的纳米尺度金属卟啉作为气体敏感膜材料,用生物芯片点样机在 PVDF 膜材料上点样而成阵列式化学芯片,系统通过获取阵列颜色变化信息,进行处理和模式识别,实现气体检测,检测原理流程如图 1 所示。



注:1 为氮气和待测气体按比例混合得到目标气体;2 为开光源和摄像头,光谱信号采集;3 为开阀门 S,泵吸式采样气体进入反应室;4 为纳米化卟啉阵列传感器和气体反应;5 为嵌入式主机协作 MCU 进行条件监控;6 为检测完毕,嵌入式关闭外围设备,进行光谱信号处理、显示和存储。

图 1 检测原理流程图

2 系统总体设计

系统由嵌入式 ARM9 构成的主控制系统和单片机构成的微控制系统 MCU 组成。主控制系统完成图像的采集、处理、显示和存储,以及对 MCU 的控制;微控制系统主要协助上位机完成气体采样、条件监控、浓度预警以及双向通信。

系统总体框图如图 2 所示,处理器为 ARM9 系列

S3C2440A,实现总体功能控制。基于 ARM9 丰富的 I/O 口功能,设计了外围电路,扩展了相应的功能模块,包括 NAND FLASH、SDRAM、LCD 触摸屏、CMOS 摄像头、USB、SD 卡、串口通信及 MCU 等模块。

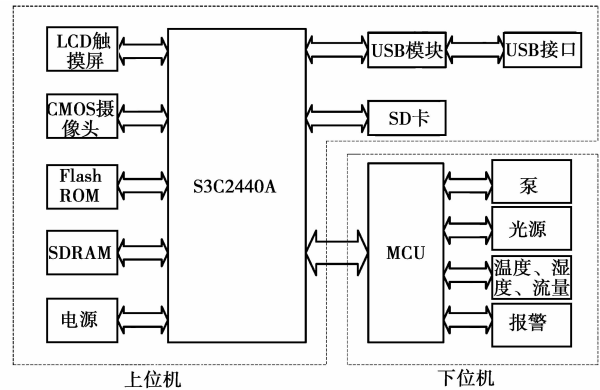


图 2 系统总体框图

3 硬件设计

3.1 主控制系统硬件设计

系统采用 ARM920T 内核的 32 位 RISC 嵌入式微处理器 S3C2440A 作为 CPU,频率达 400 MHz。以 S3C2440A 丰富的外部接口和 ARM920T 出色的内核性能构建了嵌入式气体检测系统的硬件平台。

3.1.1 存储模块设计

存储部分包括 FLASH、SDRAM 和 SD 卡。其中,FLASH 采用 8M×16 位的 intel 28F128J3C,用作存储 Bootloader、文件系统、Linux 操作系统、应用程序代码等;SDRAM 采用 2 片 16M×16 位的 HY57V561620B T,用来暂存操作系统和应用程序,以及作为各类数据的缓存;SD 卡采用与 Linux 操作系统及 FAT16 文件系统结合的数据存储方式,SD 卡作为数据存储介质,上层实现 FAT16 文件系统,将采集的数据及时存入 SD 卡,或者转存到外部介质,实现了一种理想的起重机式运行数据存储系统^[16]。

3.1.2 图像采集模块设计

系统采用 CMOS 摄像头 OV9650,具有 1280×1024 的像素阵列大小,通过与 S3C2440A 的 I2C 总线接口相连,对芯片内部寄存器读写来设置曝光时间、增益、白平衡、饱和度、色调、视窗大小等^[17]。

采集图像前,S3C2440A 通过 SCCB 总线 SIO_D、SIO_C 初始化 OV9650 内部寄存器;OV9650 的 XVCLK1 接收 CPU 的 24 MHz 时钟,同时 OV9650 内部产生帧同步信号(CAMVSYNC)、行同步信号(CAMHREF)、像素同步信号(CAMPCLK)输入到

CPU,控制完成每一帧图像数据的采集。OV9650 输出图像数据经过内部 DSP 转换成 8 位 YCbCr 格式,同时,软件模块完成 YCbCr 到 RGB 的格式转换,以供后续图像处理。OV9650 数据接口 D[9:2] 和 S3C2440A 的 CAMIF 数据接口 CAMDATA[7:0] 相连接,以 15FPS 的帧率完成图像数据的采集,接口连接如图 3。

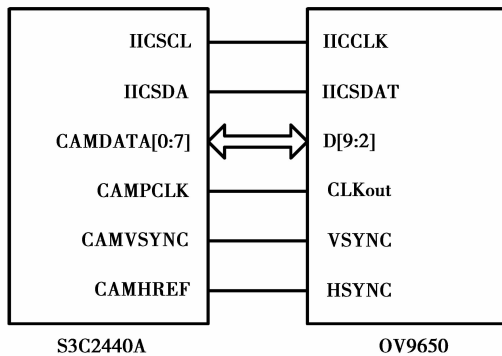


图 3 摄像头模块接口图

3.1.3 人机界面设计

人机交互界面部分采用 NEC 3.5 寸、320×240 的 TFT 型彩色液晶显示器,配合 S3C2440A 的 LCD 控制器接口和触摸屏接口工作。设计采用 16 位方式,即 RGB565。无需对帧缓冲中的数据进行转换,LCD 控制器直接把数据送到 FIFO,输出 FIFO 再将数据送到 LCD 驱动液晶显示。

S3C2440 的 LCD 控制器由 REGBANK、LCDDMA、VIDPCS、LPC3600 和 TIMEGEN 组成,用于对 LCD 的配置、控制时序的产生和视屏信号的输出。触摸屏接口设置为等待中断模式(INT_ TC 中断),如果中断发生,立即激活相应的 AD 转换。选择分离的 X/Y 轴坐标转换模式来获取触摸点的 X/Y 坐标。在获取坐标值后,返回到等待中断模式^[18]。

3.2 微控制系统主要硬件设计

3.2.1 气体采样电路设计

密闭系统采用泵吸式采集气体。设计采用脉宽调速系统,把恒定直流电压调制成频率一定脉宽可调的脉冲电压序列,通过改变电机的平均驱动电压而实现智能调速。电机前端驱动电路如图 4 所示,PWM 脉冲序列控制 Q1 的导通和关闭来平滑调节驱动电压。同时,为了使待检气体和纳米化叶啉阵列有一个合适的反应温度,利用流体力学和能量守恒定理,结合 PWM 调制原理构建了自适应温控调节系统,使待检气体流速和温度实现智能调节,最终达到平衡状态。

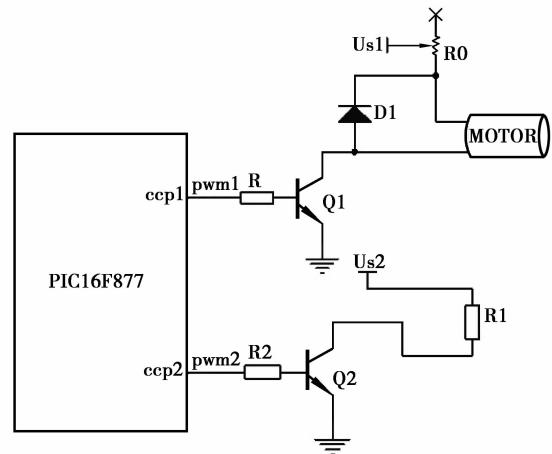


图 4 气体采样模块电路

由脉宽调制原理可知,驱动电压 \bar{U}_1 随 PWM1 占空比 D_1 的改变而变化,如式 $\bar{U}_1 = D_1 U_{s1}$ 所示, U_{s1} 为输入电压。

在忽略管道内气体分子内部能量损失的情况下,泵的推力功率只有在匹配气体阻力做功的条件下,才能实现泵对气体的推进。由流体力学可知,管道内气体阻力和流速有如下关系

$$h_f = K \cdot \frac{V_\tau^2}{2}, \quad (1)$$

所以

$$W_f = h_f \cdot L = \int_{\tau_1}^{\tau_2} K \cdot \frac{V_\tau^2}{2} \cdot V_\tau \cdot d\tau = W_m = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\bar{U}_1^2}{R_m} \cdot d\tau, \quad (2)$$

其中: h_f 为阻力; K 为阻力系数; V_τ 为气流速度; τ 为时间; W_m 为电机输出有效功; R_m 为输出等效电阻。由此可推导出气流速度为

$$V_\tau = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot (D_1 U_{s1})^2}{K \cdot R_m}}. \quad (3)$$

同时,为了使气流达到合适的温度,在气体和叶啉阵列反应前,必须具备充分的能量,而这部分能量主要来自 PWM 调制的电阻发热功率。忽略温度变化对电阻影响的条件下,如图 5 所示, $d\tau$ 时间内,温度升高 dT 时,微元体吸收热能 dE 为

$$dE = C_T \rho_T Q dT, \quad (4)$$

其中: G_T , ρ_T 分别为气体比热容和密度; Q 为微元体体积,等于 $d\tau$ 时间内截面 S 上流过的气体总量,其表达式为

$$Q = V_\tau \cdot S \cdot d\tau. \quad (5)$$

加热微元体的电热能 dW_τ 为

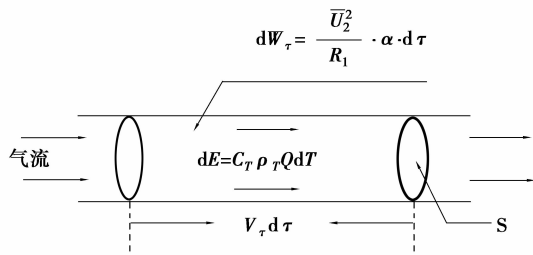


图 5 气流微元体模型图

$$dW_{\tau} = \frac{\overline{U}_2^2}{R_1} \cdot \alpha \cdot d\tau = \frac{(D_2 \cdot U_{S2})^2}{R_1} \cdot \alpha \cdot d\tau, \quad (6)$$

其中: R_1 为 PWM2 调控的加热电阻; α 为吸热系数; D_2 为 PWM2 占空比; U_{S2} 为加热电压。由能量守恒可知,一定温度下气体的能量和 PWM 调制的电阻发热功率应该处于平衡状态,建立微元体热平衡方程为 $W_{\tau} = E$ 。根据积分定解条件,时间范围为 $\tau_1 \sim \tau_2$,温度范围为 $T_1 \sim T_2$,可得到 D_1 和温度的关系,也即气流速度和温度之间的函数关系,如式(7)所示。温控原理如图 6 所示,结合式(7)中温控前馈数理模型和基于负反馈的温度控制,以实现 PWM2 占空比 D_2 的精确调制,从而减小反应室内待测目标气体的温度波动,保证卟啉传感器阵列化学检测的一致性。

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_{T_1}^{T_2} C_T \cdot \rho_T \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot (D_1 U_{S1})^2}{K \cdot R_m}} \cdot S \cdot dT d\tau = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{(D_2 \cdot U_{S2})^2}{R_1} \cdot \alpha \cdot d\tau. \quad (7)$$

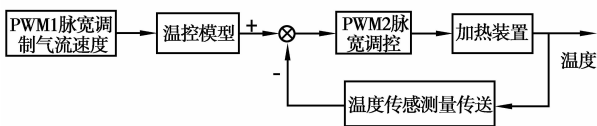


图 6 温控原理图

3.2.2 条件监测电路设计

系统需监测流量、湿度和温度等动力学因素,设计各传感电路模块,经 A/D 转换后送入 PIC16F877,处理后串行通信给上位机。检测中所获得数据根据传感器技术手册中所提供的公式和算法进行补偿或定期校准,使参数检测更加准确。

1) 流量传感模块采用 AWM3300,测出输出电压,根据流量参数表计算出气体的瞬时流速,通过对瞬时流速进行时域积分可得出经过流量传感器的总流量。工作电压 10 V,采集输出模拟信号 1~5 V,用通道 1 对其进行 AD 转换。

2) 湿度传感器 HIH3610 测量范围为 0~100%

RH,固有精度为 $\pm 2\% RH$,输出电压是供电电压、湿度及温度的函数。通过式(8)可测得相对湿度 $RH_0(25\text{ }^{\circ}\text{C})$,再利用式(9)进行温度补偿,求出当前温度下的实际相对湿度 RH。采用跟随器隔离前端阻抗,输出作为 0 通道进行 AD 转换。

$$V_{OUT} = V_{DC}(0.0062RH_0 + 0.16), \quad (8)$$

$$RH = RH_0(1.0546 - 0.0021t). \quad (9)$$

3) 系统温度变化范围为 0~+100 $^{\circ}\text{C}$,选择单总线数字温度传感器 DS18B20。通过单条线路将读取的数据直接传给 MCU,温度补偿处理后传给嵌入式上位机。设计采用数据线供电,选择 12 位分辨率的温度测量方式,转换时间不超过 750 ms。

3.2.3 串口通信设计

PIC16F877 采用异步工作模式 UART,实现 RS232 串口通信功能,完成上位机和下位机的通信。

4 软件设计

4.1 嵌入式主控软件设计

嵌入式上位机采用了 ARM-Linux 和 MiniGUI 开发平台,通过设计驱动程序模块、操作系统 API 函数等实现了内核的移植和扩展;应用程序实现了图像的采集、处理、存储和显示以及对下位机的通信控制,功能模块如图 7。

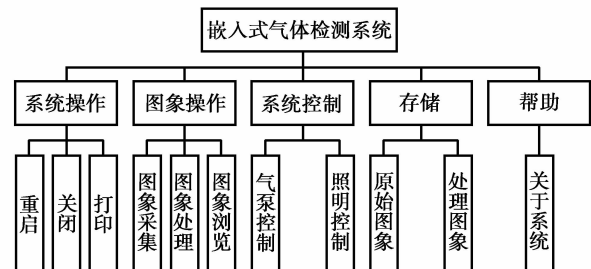


图 7 软件系统功能模块图

系统上电后,加载引导程序 boot-loader,从 0x00000000 开始执行,初始化硬件设备,建立内存空间映射图,将系统的软硬件带到一个合适的状态,为调用操作系统内核和用户应用程序准备好环境。在 SDRAM 中执行完系统启动后,进入基于 LCD 触摸屏的人机交互界面,系统通过判断人工触屏操作,选择进入相应中断,执行功能,流程图如图 8 所示。

4.2 微控制系统软件设计

MCU 下位机部分,在 Microchip MPLAB IDE V8.00 环境下完成编译和调试,采用 C 语言进行编写。主要完成对温度、流量的控制,对流量、温度和湿度信号采集和处理,以及 LED 光源和报警的控制。

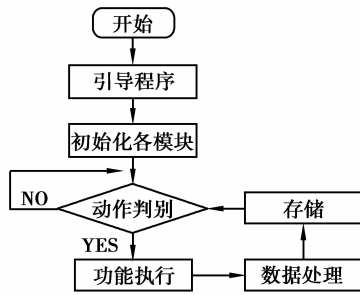


图 8 上位机流程图

系统上电后,初始化 PWM 寄存器、串口控制寄存器,打开串口中断,等待嵌入式主机命令,根据串口接收到的命令类型,微控制系统解析命令后执行相应的电操作。微控制系统在执行操作的过程中,打开串口中断,便于嵌入式主机随时对微控制系统的操作,当检测完毕后,通过嵌入式主机发送停止命令控制系统停止所有电操作进入低功耗模式。

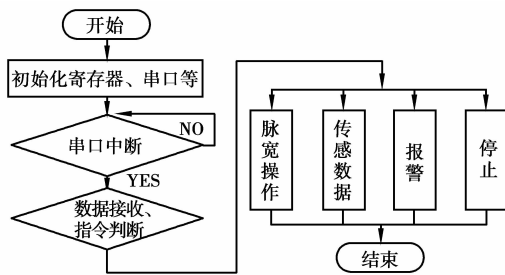


图 9 微控制系统流程图

5 实验及分析

系统以氨气、丙酮、丙苯等多种挥发性有毒气体为检测对象进行了测试。实验结果发现,纳米化卟啉 6×6 阵列点对于气体有“特异性”,即对于不同的目标气体,阵列中显色点的位置和显色程度不同。最终通过信息处理与特征值的提取(如图 10),和数据库进行匹配后,能很好的对气体进行识别。

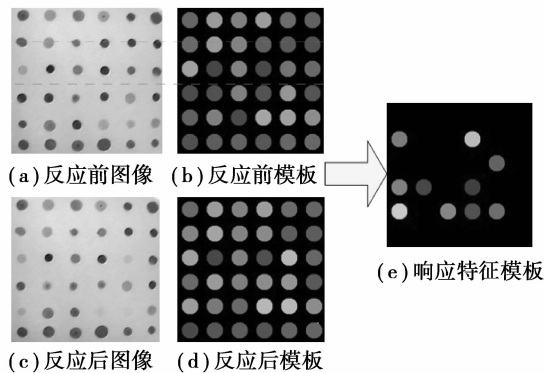


图 10 卟啉阵列特征值提取图

图 11 中,横坐标表示反应时间 t ,纵坐标表示三

色信息差值 $\Delta R\Delta G\Delta B$ 随时间变化曲线。每种气体有 36×3 个元素,对图进行了分析比较,可得出,氨气和庚醛的 RGB 的变化范围和变化量都有很大的不同,说明仪器对不同有毒挥发性气体良好的识别性。

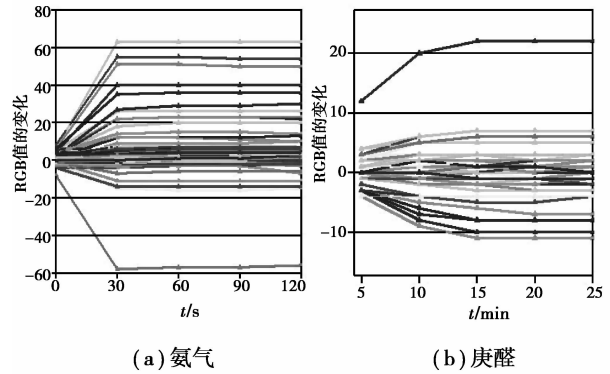


图 11 氨气、庚醛在 120 ppb 时的差值 RGB 变化图
(温度:23.7 °C 湿度:47.6% 流量 72.1 sccm)

在特定实验条件下(温度:23.7 °C、湿度:47.6%、流量:72.2 sccm),对 180×10^{-9} 的氨气、庚醛、环己烷、己醛 4 种有毒挥发性气体实验 8 min,对结果进行了分析,如图 12 所示。横坐标表示 36 个点的 RGB 值组合,即 $R1G1B1R2G2B2...R36G36B36$,纵坐标表示 RGB 的变化 $\Delta R\Delta G\Delta B$ 。每种气体采集了 5 组平行数据,4 种气体共 $36 \times 3 \times 5 \times 4$ 个元素。图中每种颜色代表一种气体,分析可知,一方面不同颜色的曲线差异很大,说明了传感器对气体定性识别的有效性;另一方面,同色曲线的重合性很好,说明了传感器稳定性好,保证了后续检测的准确性。

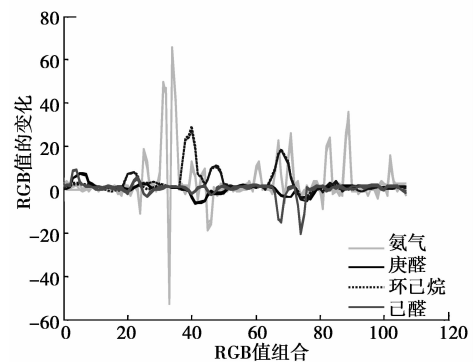


图 12 传感器稳定性曲线图
(温度:23.7 °C 湿度:47.6% 流量:72.2 sccm)

6 结论

提出并设计了一种基于纳米化卟啉阵列传感器的嵌入式气体检测装置,重点阐述了以嵌入式

ARM9 为核心的软硬件设计。系统能实现 ppb 级毒气检测,灵敏度高;实现了多点组合信息表达气体特征值,可塑性好;最短能在 30 s 内实现检测,实时性优良;能对多种挥发性毒气进行检测,选择性好;人机界面友善,稳定性好,20 cm×15 cm×6 cm 的体积更加实现了仪器的便携化。

参考文献:

- [1] 郭希山,童基均,陈裕泉,等.用于室内有毒气体快速检测的便携式 CC/SAW 电子鼻[J].传感技术学报,2006,19(1):68-73.
GUO XI-SHAN, TONG JI-JUN, CHEN YU-QUAN, et al. Indoor VOCs fast detection and analysis using a portable CC/SAW based electronic nose [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2006, 19(1):68-73.
- [2] COTTE-RODRIGUEZ I, JUSTES D R, NANITA S C, et al. Analysis of gaseous toxic industrial compounds and chemical warfare agent stimulants by atmospheric pressure ionization mass spectrometry[J]. Analyst, 2006, 131(4): 579-589.
- [3] DRESCHER A C, PARK D Y, YOST M G, et al. Stationary and time-dependent indoor tracer-gas concentration profiles measured by op-ftir remote sensing and sbfm-computed tomography [J]. Atmos Environ, 1997, 31(5):727-740.
- [4] TSAI M Y, YOST M G, WU C F, et al. Line profile reconstruction: validation and comparison of reconstruction methods[J]. Atmos Environ, 2001, 35(28):4791-4799.
- [5] NADYA G, VIKTOR G. Correlational gas analyzer [J]. Measurement, 2003, 33(3): 273-279.
- [6] LEONHARDT J W. A new ppb-gas analyzer by means of GC-ion mobility spectrometry(GC-IMS) [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003, 257(1):133-139.
- [7] 吕建波,廖海洋,侯长军,等.基于光谱分析的嵌入式毒气检测仪的设计[J].仪器仪表学报,2008,29(4):471-475.
LV JIAN-BO, LIAO HAI-YANG, HOU CHANG-JUN, et al. Design of an embedded gas detector based on spectral analysis [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2008, 29(4):471-475.
- [8] YASUO S, MIEKO K K, KOUICHIRO T, et al. Sensing technology for chemical-warfare agents and its evaluation using authentic agents [J]. Sensors and Actuators B, 2005, 108(1):193-197.
- [9] ROGERS K R, HARPER S L, ROBERTSON G. Screening for toxic industrial chemicals using semipermeable membrane devices with rapid toxicity assays[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 543(1): 229-235.
- [10] KNOR G, STRASSER A. Coexisting intraligand fluorescence and phosphorescence hafnium (IV) and thorium (IV) porphyrin complexes in solution [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2002, 5(11): 993-995.
- [11] VICTOR V, VASIL'EV, BORISOV S M. Optical oxygen sensors based on phosphorescent water-soluble platinum metals porphyrins immobilized in perfluorinated ion-exchange membrane[J]. Sensors and Actuators B, 2002, 82(2):272-276.
- [12] 侯长军,段玉娟,霍丹群,等.卟啉传感器检测挥发性有机化合物的研究进展[J].传感器与微系统,2008,27(7):1-4.
HOU CHANG-JUN, DUAN YU-JUAN, HUO DAN-QUAN, et al. Research progress of porphyrin-based sensors for VOCs detection [J]. Transducer and Microsystem Technologic, 2008, 27(7):1-4.
- [13] 郭东敏,杨建华,李秉玺.可视嗅觉系统分析与设计[J].传感器技术学报,2006,19(3):565-568.
GUO DONG-MIN, YANG JIAN-HUA, LI BING-XI. Analysis and design of smell-seeing electronic nose system [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2006, 19(3):565-568.
- [14] NEAL A R, KENNETH S S. A colorimetric sensor array for odour visualization[J]. Nature, 2000, 406(6797):710-713.
- [15] AVIJIT S, KENNETH S S. Shape selective discrimination of smell organic molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(46): 11565-11566.
- [16] 王拾亦,闫学文.基于 ARM 与 SD 卡的嵌入式存储系统研究与设计[J].信息化研究,2009,35(4):61-64.
WANG SHI-YI, YAN XUE-WEN. Research and design of embedded memory system based on ARM and SD card [J]. Information Research, 2009, 35(4):61-64.
- [17] 周晓光,潘延涛.基于嵌入式 S3C2440A 的嵌入式视频系统设计[J].电子测量技术,2006,29(6):84-86.
ZHOU XIAO-GUANG, PAN YAN-TAO. Design of embedded video system based on S3C2440A[J]. Electronic Measurement Technology, 2006, 29(6):84-86.
- [18] 畅卫功,丁忠林.嵌入式 Linux 系统中触摸屏驱动的研究[J].微计算机信息,2007,23(1):103-105.
CHANG WEI-GONG, DING ZHONG-LIN. The investigation of touch screen panel driving program in embedded linux system [J]. Microcomputer Information, 2007, 23(1):103-105.