

# DETECTING MUSTARD GAS USING HIGH Q-VALUE SAW RESONATOR GAS SENSORS

Chuan-zhi CHEN, Bo-li ZUO

*Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China*  
E-mail: chencz001@163.com, lyszuo@yahoo.com.cn

Jin-yi MA, Hong-min JIANG

*China Electronics Technology Group Corporation*  
*26th Research Institute, Chongqing 400060, China*  
E-mail: ma\_jinyi@yahoo.com.cn, jiang\_hongmin@163.com

Surface acoustic wave (SAW) resonator gas sensors have been applied in many fields for the advantages of high Q-value and low insertion loss, but seldom used in chemical warfare agents detection. In this paper, a novel SAW gas sensor with high Q-value for mustard gas (HD, a blister agent) detection was developed. The sensor was a two-port SAW resonator device using polished ST-quartz substrates with a fundamental frequency of 200 MHz. The sensors with polyepichlorohydrin (PECH) as the sensitive coating of HD were prepared by spin-coating method. Such sensor kept the high Q-value, low insertion loss and showed very high stability in air stream. Based on such sensors and a gas generation system, the flowing detection method of HD was built. The results showed that such sensor could be used repeatedly, the sensitivity was 106 Hz/(mg/m<sup>3</sup>), the linear relationship ranged from 1.2-61.6 mg·m<sup>-3</sup> ( $r=0.9977$ ) and the detection limit reached 0.3mg·m<sup>-3</sup> ( $S/N=3$ ). In the sampling and purging period, the rate of recovery was up to 90%, the RSD of the responses was less than 5% in more than ten detection cycles. Moreover, the components of the air and other organophosphate nerve agents had no obvious effect on the response. Such performances showed the SAW sensors could be beneficial for chemical warfare agents detection.

**Keywords:** Surface acoustic wave resonator, mustard gas, gas sensor, detection

## 谐振器型声表面波气体传感器检测芥子气的研究

陈传治 左伯莉

102205 北京市昌平区阳坊镇防化指挥工程学院三系  
电子邮件: chencz001@163.com, lyszuo@yahoo.com.cn

马晋毅 江洪敏

400060 重庆市南坪花园路 14 号中国电子科技集团公司第 26 研究所  
电子邮件: ma\_jinyi@yahoo.com.cn, jiang\_hongmin@163.com

声表面波传感器是近年来迅速发展起来的一种新型化学传感器,在气体检测领域具有广泛的应用前景。本文以聚表氯醇(PECH)为敏感膜材料,采用旋涂法制备了高 Q 值谐振器声表面波(SAW)传感器,并对芥子气(HD)进行了检测,结果表明,该传感器具有稳定性好、灵敏度高、响应快速、抗干扰能力强、适于连续实时检测等特点,为芥子气的检测提供了方法依据。

**关键词:** 声表面波谐振器, 芥子气, 气体传感器, 检测

### 1. 引言

声表面波(surface acoustic wave, SAW)气体传感器是近年迅速发展起来的一种新型化学传感器[1,2],由

于声表面波气体传感器具有微型、稳定、精度和灵敏度高、抗干扰能力强、应用范围广、易于自动化和智能化等特点,在化工、食品、制药生产的在线

978-1-4244-2891-5/08/\$25.00 © 2008 IEEE.

检测、医学诊断分析、环境有害气体和军用毒剂的检测等领域具有广阔的开发、应用前景[3,4]。

声表面波气体传感器按振荡器结构通常分为延迟线型和谐振器型两种，前者结构和机理简单、调频范围宽，自从首次采用该类传感器作为气相色谱检测器的研究报道以后，在气体检测中得到了广泛的研究，后者虽然结构和机理较延迟线复杂，但其具有的高 Q 值、低插损等优点可进一步提高传感器的灵敏度和分辨率，在低浓度气体检测中具有良好的应用前景 [5]。本文以聚环氧氯丙烷 (poly(epichlorohydrin), PECH) 为芥子气(HD)敏感膜材料，采用旋涂法制备了高 Q 值谐振器型声表面波传感器，并用于芥子气的检测，效果良好。

## 2. 工作原理

声表面波气体传感器是以 SAW 振荡器为相位敏感元件制成的器件，主要由压电基片和沉积在其表面的一对金属叉指换能器组成，利用叉指换能器实现声表面波的激励和接收以及信号转换。但 SAW 器件本身对待测气体成分无选择性，需要在 SAW 的传播路径上或换能器区域涂覆一层具有特殊选择性的吸附膜，当吸附膜吸附了环境中的某种特定气体后，引起敏感膜物理性质的变化，进而导致 SAW 振荡频率

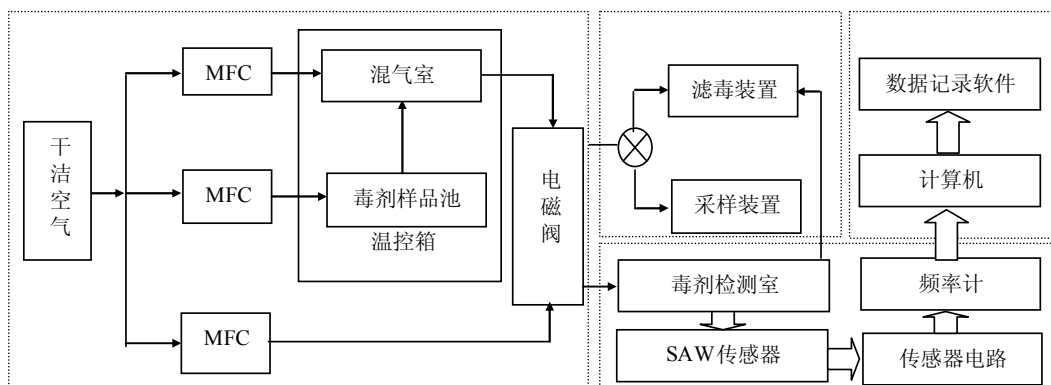


图 1. SAW 检测系统示意图.

Figure 1. Schematic diagram of surface acoustic wave detection system.

发生变化，通过测量该变化便可测定气体的浓度，从而把界面膜对某些参数敏感的 SAW 器件转变成了对气体浓度敏感的器件。当敏感膜采用各向同性绝缘材料时，其频率变化  $\Delta f$  与基片表面质量变化  $\Delta m$  成正比，其简化质量测量方程为

$$\Delta f = f_0^2 (k_1 + k_2 + k_3) \Delta m / A \quad (1)$$

其中， $f_0$  为 SAW 振荡器未受扰动时的振荡频率； $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  分别为质点在三个坐标轴方向的固有常数；A 为覆膜面积。

## 3. 实验部分

### 3.1. 仪器与试剂

9506 毒剂动态配气系统，自制；53131A 型频率计，Agilent 公司；谐振器型声表面波气体传感器 (200MHz, ST 切石英晶体)，自制；DPS-3015 双直流稳压电源，天津市华兴科学仪器厂；CS-5400 型示波器，Kenwood 公司；722 型分光光度计，上海第三分析仪器厂。

聚表氯醇 (PECH)，(Mw=2×10<sup>5</sup>)，ACROS 公司；芥子气 (HD，纯度 > 98%)，防化学院重点实验室提供；氯仿，分析纯，北京化工厂；乙醇，分析纯，北京化工厂；冰乙酸 (用时配成 36% 乙酸溶液)，分析纯，北京化工厂；麝香草酚酞，分析纯，北京顺义李遂化工厂；其余试剂均为分析纯；实验用水为二次蒸馏水。

### 3.2. 检测装置

在原有 QCM 毒剂检测系统的基础上建立了 SAW 检测系统[6,7]，如图 1 所示，该系统主要由气态毒剂发生系统、SAW 传感器检测系统、数据记录与处理系统以及滤毒和采样装置等部分组成，挥发的气态

毒剂由载气携带进入混气室混合均匀后，通过电磁阀可以方便地实现检测室内染毒气流和吹扫气流之间的切换，从而实现毒剂的检测和解吸。

### 3.3. 实验方法

#### 3.3.1. SAW 传感器的制备

以 PECH 作为 HD 的敏感膜材料，并选用了成膜均匀、传感器一致性好、易于实现批量生产的旋涂法

覆膜，通过反复实验，确定了旋涂的最佳条件为转速 3000rpm，旋涂时间为 60s。覆膜后的传感器置于电烘箱中以 80℃ 热处理两小时。所制备的传感器具有插损小、一致性好、性能稳定等优点[7]。

### 3.3.2. 毒剂浓度的配制及测定方法

毒剂液体样品置于样品池内，通过改变温度和样品池扩散孔径大小来控制气态毒剂浓度，气体流速用质量流量计来控制，气态毒剂浓度通过采样装置采集样品后再用分光光度法测定。

### 3.3.3. 检测及分析方法

待配制的气态毒剂浓度稳定后，通过电磁切换阀使然毒气流流入检测室，与传感器阵列上的敏感膜作用后，所产生的信号经单片机采集装置计数后并传入计算机由记录软件记录，再经模式识别软件进行识别。

## 4. 结果与讨论

### 4.1. SAW 传感器稳定性测试

将所制备的 SAW-PECH 传感器置于 300mL/min 的气流中测试其稳定性能，结果如图 2 所示，可见该传感器能保持在 25Hz 以内。

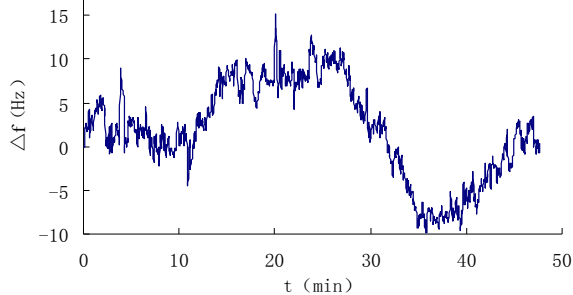
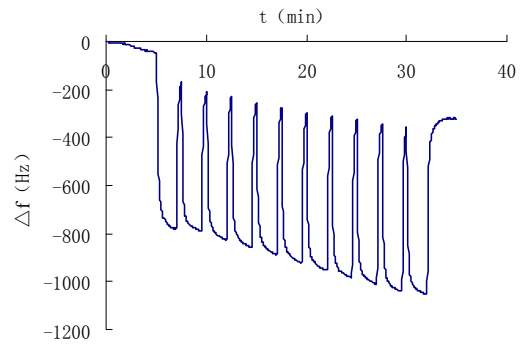


图 2. SAW-PECH 传感器的稳定性.

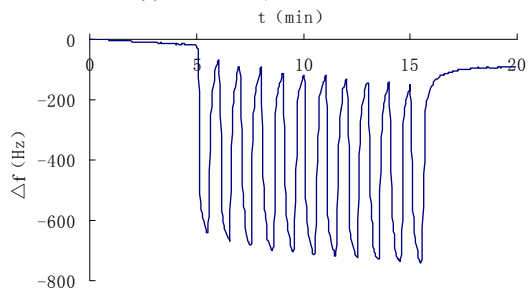
Figure 2. The stability of the SAW-PECH sensor in airflow.

### 4.2. SAW 传感器对 HD 的响应曲线

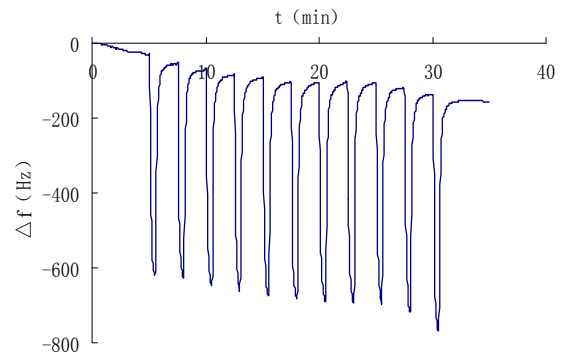
用 SAW 传感器对同一浓度的 HD 进行了连续多次不同检测和解吸时间的测试，如图 3(a)(b)(c)(d)所示，由图可见，传感器在设定的检测和解吸时间内均能快速平衡，具有良好的响应和解吸性能，而且响应和解吸主要集中于开始的 0.5 分钟内，不同条件下连续 10 次检测的相对标准偏差均在 5%以内，为实现快速重复检测提供了可能。



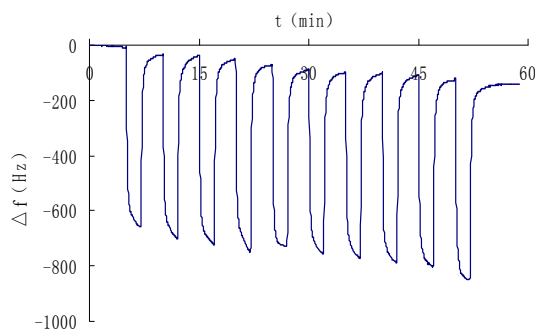
(a) 检测 2 分钟, 解吸 0.5 分钟



(b) 检测 0.5 分钟, 解吸 0.5 分钟



(c) 检测 0.5 分钟, 解吸 2 分钟



(d) 检测 2 分钟, 解吸 3 分钟

图 3. 不同检测-解吸时间 SAW-PECH 传感器对 HD 的检测性能.

Figure 3. The response curve of the SAW-PECH sensor in different detection and desorption time.

### 4.3. SAW 传感器的工作曲线与检出限

用同一传感器对不同浓度的 HD 气体进行检测, 以气体样品浓度(C, mg/m<sup>3</sup>)与检测 2 分钟时传感器的频率响应值( $\Delta f$ , Hz)线性回归, 如图 4 所示, 其关系式为  $\Delta f = 106.42C + 127.81$ , 在 1.2~61.6mg/m<sup>3</sup> 的范围内线性关系良好, 相关系数 r 为 0.9977, 灵敏度为 106 Hz/(mg·m<sup>-3</sup>), 以 10 次空白检测值并取

Table 1. The response consistency of 10 SAW-PECH.  
表 1. 不同 SAW-PECH 传感器对 HD 检测的一致性.

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	RSD
响应频率- $\Delta f$ (Hz)	550	576	583	603	568	542	547	562	561	576	3.27%
相对偏差(%)	3.00	1.59	2.82	6.35	0.18	4.41	3.53	0.88	1.06	1.59	

S/N=3, 结合工作曲线可得该传感器对 HD 的检出限可达 0.3 mg·m<sup>-3</sup>. HD 气体样品浓度由 3.3.2 所述取样和分析方法并结合以 HD 标准溶液绘制的分光光度法工作曲线来确定。

### 4.4. 传感器一致性

以旋涂法制备的 10 个传感器分别对同一浓度的 HD(3.49mg/m<sup>3</sup>)进行检测, 结果列于表 1, 10 个传感器响应频率的相对标准偏差为 3.27%, 最大相对偏差为 6.35%, 由此可见该方法制备的传感器具有良好的 consistency。

Table 2. The lifetime of the SAW-PECH sensor to HD.  
表 2. SAW-PECH 传感器不同时间的响应灵敏度.

时间(月)	1	2	4	6	8	10	12	15	RSD
响应灵敏度(Hz/mg·m <sup>3</sup> )	122	120	121	121	121	118	114	116	2.50%

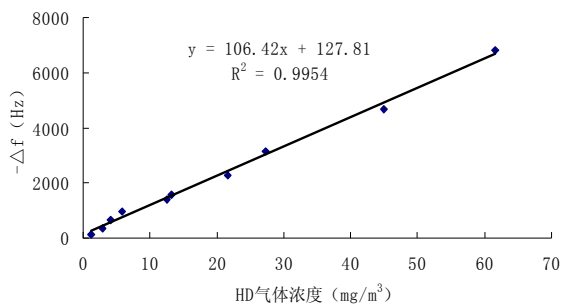


图 4. SAW-PECH 传感器检测 HD 的工作曲线.

Figure 4. The detection curve of the SAW-PECH sensor to HD.

### 4.5. 传感器的重现性

传感器放置每隔一段时间测试 SAW-PECH 传感器的对 HD 的检测性能, 并以响应灵敏度表示, 如表 2 所示, 经过 15 个月, 响应与第一次相比仅下降了 4.92%, 整体的相对标准偏差为 2.50%, 均在误差允许范围内。

### 4.6. 传感器的选择性

用 SAW-PECH 传感器对甲基膦酸二甲酯(DMMP)、沙林(GB)、沙林酸等含磷毒剂及相关化合物, 二氧化碳、一氧化碳、氨气、硫化氢、二氧化硫、甲烷等 6 种常见有毒有害气体, 以及二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮、苯、二硫化碳等 15 种常用有机试剂的响应情况进行了测定, 结果表明该传感器对 GB、GB 酸和 DMMP 均有响应, 但其响应灵敏度仅为 HD 的 20%, 常见有毒有害气体和有机试剂中仅 SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、乙酸乙酯、吡啶、甲苯在高浓度时(1000mg/m<sup>3</sup> 以上)有一定的响应, 响应灵敏度远低于

芥子气, 且实际环境中一般也远低于此浓度, 同时, 各种物质的响应模式也有差别, 可采用阵列检测结合模式识别进行判定。

## 5. 结论

本文采用自行设计的适于气体检测的谐振器型声表面波传感器, 并以聚表氯醇 PECH 为敏感膜, 通过旋涂法制备了对芥子气(HD)敏感的毒剂传感器, 结果表明, 该传感器具有良好的可逆性、稳定性、重现性和抗干扰性, 在毒剂检测领域具有广泛的应用前景。

## 参考文献

1. B.-S. Joo, J.-S. Huh and D.-D. Lee, Fabrication of polymer SAW sensor array to classify chemical warfare agents, *Sens. Actuat. B* **121**, 47-53, 2007.
2. J. W. Grate, Acoustic wave microsensors arrays for vapor sensing, *Chem. Rev.* **100**, 2627-2648, 2000.
3. J. P. Santos, M. J. Fernández, J. L. Fontecha, J. Lozano, M. Leixandre, M. García, J. Gutiérrez and M. C. Horrillo, SAW sensor array for wine discrimination, *Sens. Actuat. B* **107**, 291-295, 2005.
4. J. W. Grate, S. L. Rose-Pehrsson, D. L. Venzky, M. Klusty and H. Wohltjen, Smart sensor system for trace organophosphorus and organosulfur vapor detection employing a temperature-controlled array of SAW sensors, automated sample preconcentration, and pattern recognition, *Anal. Chem.* **65**, 1868-1881, 1993.
5. E. G. Dai and G. P. Feng, A novel instrument based upon extremely high Q-value surface acoustic wave resonator array and neural network, *Sens. Actuat. B* **66**, 109-111, 2000.
6. 左伯莉, 李伟, 陈传治, 等, 压电晶体微天平阵列传感器识别毒剂的研究, *分析化学* **35** (8), 1171-1174, 2007.
7. C. Z. Chen, J. Y. Ma and B. L. Zuo, et al., Surface acoustic wave sensing detection system for chemical warfare agents, *Proceedings of First International Symposium on Test Automation and Instrumentation*, **3**, 1946-1949, 2006.