

便携式恶臭检测系统的线性度与稳定性分析

张思祥, 赵业佳, 李俊成, 周 琪, 李帅甫, 李新冉, 王培贤, 周 围*
(河北工业大学现代测控技术研究所, 天津 300130)

摘要:为了检测环境中恶臭气体的体积分数并且有效减小气相色谱装置的体积,利用 MEMS 加工工艺,制造了一款芯片式色谱柱。在此基础上设计了 1 套用于恶臭气体分析的系统,可以有效地实现恶臭气体的分离与检测。对系统的线性度进行了研究,并以异丁烯气体为例,通过多次重复性实验,得到整个系统的线性度,其相关系数为 0.998 0,误差平方和为 72.95。此外,还与现有的商品化气相色谱仪进行对比,其性能优于现有仪器的标准。

关键词:芯片式色谱柱;恶臭气体;线性度;响应值

中图分类号:O657.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)10-0201-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.048

Analysis of linearity and stability on portable malodor detection system

ZHANG Si-xiang, ZHAO Ye-jia, LI Jun-cheng, ZHOU Qi, LI Shuai-fu, LI Xin-ran,
WANG Pei-xian, ZHOU Wei*

(Research Institute of Modern Measurement and Control Technology, Hebei University of Technology,
Tianjin 300130, China)

Abstract: In order to detect the volumetric contents of malodorous gases in the environment as well as to reduce effectively the volume of gas chromatograph device, a chip type chromatographic column is created using the MEMS processing technology. On this basis, a system for malodorous gas analysis is designed, which can effectively realize the separation and detection of malodorous gases. The linearity of this system is studied through using isobutylene as an example. Through repeated experiments, the linearity of the whole system is gained. The correlation coefficient is 0.998 0 and the sum of the squared errors (SSE) is 72.95. In addition, it is found that this system has superior performances compared with existing commercial gas chromatographs.

Key words: chip type chromatographic column; malodorous gas; linearity; response value

恶臭环境污染是一种特殊的空气污染,不仅影响人们日常工作环境,还会通过嗅觉器官对我们的心理以及情绪产生影响,出现呕吐、恶心等症状甚至会激发产生各种严重疾病。因而,国外有些国家较早地对恶臭实行专项立法,把恶臭作为一种公害^[1]。

目前国内外对气体的检测方法主要是气相色谱法^[2]。但是现如今的恶臭气体检测仪器存在体积过大,耗时较长等问题,因此在其基础上,课题组开发制备了基于芯片式色谱柱的恶臭气体在线分析仪,芯片式色谱柱具有样品体积小,检测效率高,使用成本低,便携化,易于和其他技术设备集成以及兼

容性好等特点^[3]。在此,对整个恶臭气体分析仪的线性度进行了检测。并且和商品化的便携式气相色谱仪进行了对比。

1 实验原理

1.1 系统介绍

实验装置采用基于芯片式色谱柱的气体检测装置。主要包括进样单元、流量控制单元、分离单元、检测单元以及分析单元。进样单元采用进样六通阀;流量控制采用北京堀场汇博隆精密仪器有限公司生产的 S48 300/HMT 型质量流量控制器,采用 99.999%氮气(N₂)为载气^[7];温度控制采用的是欧

收稿日期:2017-05-05

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项资助基金(2012YQ060165)

作者简介:张思祥(1959-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为光学仪器和分析仪器,zhangsx@hebut.edu.cn;周围(1980-),男,博士,副教授,从事光学仪器和分析仪器的研究以及微流控芯片方面的研究,通讯联系人,zhouwei@hebut.edu.cn。

姆龙的 ZET6 温控仪, 芯片式色谱柱的温度为 55℃; 分离装置采用的是芯片式色谱柱; 检测单元采用的是 PID(Photoionization Detector) 传感器。系统整体结构如图 1 所示。

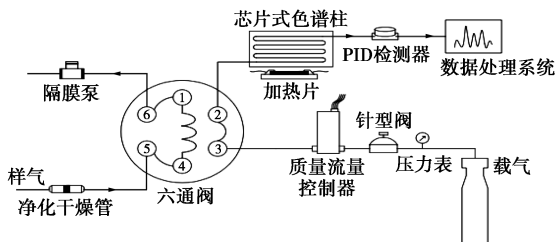


图 1 系统整体结构图

微流控芯片基质材料指的是微流控芯片的载体材料, 最常见的 3 种基质材料为玻璃、硅和有机聚合物^[5-6], 芯片式色谱柱选用的材料是硼硅玻璃, 微通道加工采用的是微细喷砂射流工艺, 从而实现对玻璃片表面的刻蚀。通道采用 S 形结构和圆形截面, 从而保证气体具有良好的流动性^[7]。采用阳极键合加工方法, 加工成基于 Pyrex 型硼硅玻璃材质的芯片, 整个芯片的尺寸为 115 mm×60 mm×5.8 mm, 这样大大减小了分离装置的体积。对于常用气体固定相主要有 3 种作用力: 色散、偶极和氢键作用力。根据所分离的恶臭气体种类的不同, 综合这 3 个方面的因素, 最终选用混合式固定相进行涂敷。其实物图如图 2 所示。

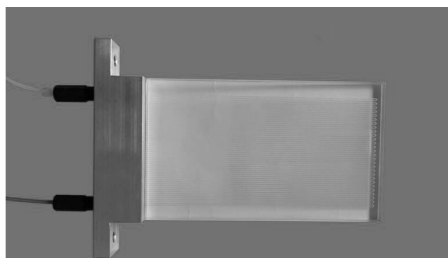


图 2 芯片结构图

1.2 线性分析原理

线性度是指仪表的输出曲线与理想直线之间的相关一致程度。这需要进行多次重复性实验, 得到相应的输入—输出曲线。为了获得更多的测量信息, 需要对测量结果进行处理, 而且希望结果与被测物理量之间呈线性关系^[8]。这样就会对仪器的数据处理及标定带来方便。仪器的线性度用相关系数来表示^[9]。一般要求是对于准确定量方法, 线性回归方程的相关系数不低于 0.99; 此外, 误差平方和以及相对误差也是比较重要的参数。

(1) 相关系数 R-square, 简称为 r :

$$r = \frac{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}} = \frac{(\sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i / n)}{(\sqrt{[\sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2 / n] \cdot [\sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2 / n]}} \quad (1)$$

(2) 误差平方和[sum of the squared errors(SSE)]:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (x_i - x)^2 \quad (2)$$

(3) 相对误差 γ_L :

$$\gamma_L = \pm (\Delta L_{\max} / y_{FS}) \times 100\% \quad (3)$$

相对误差是指非线性最大偏差与满量程输出的比值, 在这里并没有检测到仪器的满量程输出, 所以, 最终并没有将相对误差算入到线性度的评价。

目前常用的线性拟合方法有: ①理论拟合; ②过零旋转拟合; ③端点拟合; ④端点平移拟合; ⑤最小二乘法拟合。通过比较各种拟合方法, 最终选用最小二乘法拟合, 最小二乘法在误差理论中的基本含义是: 在具有等精度的多次测量中求最可靠值时, 当各测量值的残值的误差平方和为最小时所求得的值。最小二乘法有严格的数学依据, 尽管计算繁杂, 但所得到的拟合直线精度高, 即误差小^[10]。

最小二乘法拟合的基本原理: 设测试点数为 n , 拟合直线方程为:

$$y = kx + b \quad (4)$$

第 i 个点的实际测量值与拟合所得到的响应值之间的残差为:

$$\Delta_i = y_i - (kx_i + b)$$

因为最小二乘法的原理就是让 $\sum_{i=1}^n \Delta_i^2$ 为最小值, 及让 $\sum_{i=1}^n \Delta_i^2$ 对 k 和 b 的一阶偏导数为零, 即:

$$(\partial / \partial k) \sum_{i=1}^n \Delta_i^2 = 2 \sum (y_i - kx_i - b)(-x_i) = 0$$

$$(\partial / \partial b) \sum_{i=1}^n \Delta_i^2 = 2 \sum (y_i - kx_i - b)(-1) = 0$$

从而求得 k 和 b 的表达式:

$$k = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]$$

$$b = (\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i) / [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]$$

将 k 和 b 代入式(4)即可得到拟合方程。

2 实验结果及分析

2.1 样气的配制

用异丁烯气体作为样气, 采用 VICI 公司生产的渗透管与气体发生器进行样气配比, 通过质量流量

控制器改变气体流量,从而配制出不同体积分数的气体。 N_2 流量以200 mL/min作为1个梯度,设置在400~1400 mL/min。分别得到的气体体积分数如表1所示。

表1 配制的样气体积分数

N_2 流量/(mL·min ⁻¹)	400	600	800	1000	1200	1400
样气体积分数×10 ⁻⁹	1250	830	620	500	410	350

由于配制的样气基本都是在10⁻⁹级别,因此为了最大程度地避免气袋吸附对样气造成影响,经过多次测量,在保证配制气体稳定性的情况下,采用Tedlar PVF采样袋存储样气。为了确定系统线性度的准确度,在保证整个气路压力一定的条件下,每个浓度的样气测量3次,并记录相应的响应值。为了减少随机误差的影响,取3次测量结果的平均值作为最终结果进行实验分析。

此外,还用商品化气相色谱仪进行相同的实验,进行线性度的比较,从而得到相应的实验数据。

2.2 系统稳定性实验

为了保证线性度实验数据的准确性,首先对系统的稳定性进行了实验。稳定性指的是系统在长时间工作的情况下输出量发生的变化^[11]。系统的稳定性对整个实验结果有很大的影响。因此,在这里通过测量系统在空载的情况下基线的变化情况。每隔5 min对系统的基线测量1次,重复测量10次,测量结果如表2所示。

表2 系统稳定性实验结果

时间/min	0	5	10	15	20
电压/mV	79.54	79.38	79.42	78.96	79.08
误差/mV	0.06	-0.1	-0.06	-0.52	-0.4
时间/min	25	30	35	40	45
电压/mV	79.76	80.30	79.43	79.70	79.19
误差/mV	0.28	0.82	-0.05	0.22	-0.29

通常选择标准偏差和极差来衡量系统的稳定性。通过对实验结果的计算可知:在45 min内,系统的基线电压的算数平均值为79.48 mV,极差为1.34 mV,标准偏差为0.38。说明系统的短时间稳定性良好,能够满足测量的要求。出现基线波动主要是因为受环境温度的变化以及电路中噪声的存在。

2.3 线性度实验结果及分析

配制的不同体积分数的异丁烯气体,分别为

350×10⁻⁹、410×10⁻⁹、500×10⁻⁹、620×10⁻⁹、830×10⁻⁹、1250×10⁻⁹,待系统稳定后,首先利用恶臭气体分析仪针对于每个体积分数的样气进行3次测量,记录相应的响应值,其实验结果如表3所示。

表3 恶臭气体分析仪检测结果

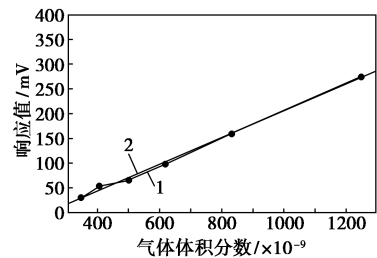
体积分数×10 ⁻⁹	350	410	500	620	830	1250
响应值/mV	30.14	52.69	66.50	98.31	159.32	274.58
	30.18	52.82	66.29	98.17	159.63	274.32
	30.09	52.58	66.83	98.42	159.47	274.44
平均值	30.14	52.70	66.54	98.30	159.47	274.45
方差	0.0014	0.0096	0.0494	0.0105	0.0160	0.0113

从表3可以看出,针对同一浓度的样气,系统响应值的重复性和稳定性良好,在MATLAB中对实验数据进行拟合,可以得到拟合方程:

$$p = 0.27 \times c - 64.58 \quad (5)$$

其中: p 为响应值,mV; c 为气体体积分数。

实验数据和拟合曲线对比如图3所示



1—实际曲线;2—拟合曲线

图3 恶臭气体分析仪线性拟合结果

通过图3可以得到:恶臭气体分析仪的线性度良好。根据式(2)、式(3)、式(4)可以得到恶臭气体分析仪相关系数为0.998 0,误差平方和为81.17。

针对同一种样气,用商品化气相色谱仪进行相应的检测,其测量结果如表4所示。

表4 商品化气相色谱仪检测结果

体积分数×10 ⁻⁹	350	410	500	620	830	1250
峰面积	221.83	253.08	298.53	404.89	543.60	765.34
	223.22	250.43	294.61	407.62	532.46	758.36
	220.96	246.17	295.93	391.32	540.01	759.02
平均值	222.00	249.90	296.36	401.28	538.69	760.91
方差	1.30	12.15	3.98	76.21	32.33	14.85

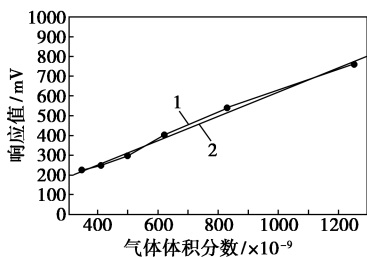
从表4可以看出,针对同一体积分数的样气,系

统响应值的重复性和稳定性良好。在 MATLAB 中对实验数据进行拟合,可以得到拟合方程:

$$p = 0.6143 \times c + 6.059 \quad (6)$$

其中: p 为响应值; c 为气体体积分数。

实验数据和拟合曲线对比如图 4 所示。



1—实际曲线;2—拟合曲线

图 4 商品化气相色谱仪线性拟合结果

通过图 4 可以得到:恶臭气体分析仪的线性度良好。由式(2)、式(3)、式(4)可以得到商品化气相色谱仪相关系数为 0.994 2,误差平方和为 1 243。

通过和商业化气相色谱仪进行对比,可以知道现有的恶臭气体分析仪满足基本的线性条件。

3 结论

实现了基于芯片式色谱柱的恶臭气体的检测。根据色谱理论,在特定温度以及流量下对整个仪器的线性度进行了检测,通过实验结果分析可以得到恶臭气体分析仪的线性度,系统的相关系数为 0.998 2,误差平方和为 72.95,线性度良好。此外通过对同一体积分数的样气进行多次重复性实验,响应值偏差较小,系统具有较好的重复性和稳定性。为恶臭气体的检测系统的设计提供了实验数据。通过与商品化气相色谱仪进行对比可知,现有的恶臭气体分析仪满足基本的线性条件。但是随着芯片式色谱柱的老化,整个系统的性能肯定会受到影响。因此,通过改变芯片式色谱柱,该系统还可以达到更

好的效果。

参考文献

- [1] 恶臭污染物排放标准[A].中华全国律师协会、国家环境保护总局政策法规司、中国政法大学环境资源法研究和服务中心. 律师环境法律实务培训班教程[C].中华全国律师协会、国家环境保护总局政策法规司、中国政法大学环境资源法研究和服务中心, 2001:5.
- [2] Pfahler J, Harley J, Bau H, et al. Liquid transport in micro and sub-micron channels[J]. Sensors and Actuators A21-A23, 1990, 22(1/2/3):431-434.
- [3] 余明芬,曾洪梅,张桦,等.微流控芯片技术研究概况及其应用进展[J].植物保护,2014,04:1-8.
- [4] 李志东,周围,王晓辰,等.流量对快速气相色谱分离系统的影响分析[J].现代化工,2017,01:198-200,202.
- [5] Chi Hwan Lee, Jae-Woong Jeong, Yuhao Liu. Transient electronics: Materials and wireless microfluidic systems for electronics capable of chemical dissolution on demand[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(9):1329.
- [6] 徐友志.基于微流控芯片的生物分子快速折叠动力学新方法研究[D].湖北:华中科技大学,2009.
- [7] 李俊成,张思祥,王凤娇,等.基于微气相色谱技术的含硫恶臭气体检测[J].现代化工,2016,12:183-185,187.
- [8] 杜保强.实验曲线的线性度研究[J].自动化技术与应用,2004,09:72-73,80.
- [9] 徐锦丹,吴晓龙.基于重复性与线性度的仪器性能指标检验[J].质量探索,2015,04:56-58.
- [10] 陈杰,黄鸿.传感器与检测技术[M].北京:高等教育出版社,2010:12.
- [11] 赵翔澜,杜晓松,高超,等.毛细管气相色谱法测定含硫恶臭气体混合物[J].分析实验室,2015,11:1263-1267.
- [12] 王新珏,祝莹,方群.基于微流控芯片的色谱技术的研究进展及其应用[J].色谱,2011,29(2):99-104.
- [13] Yan X H, Yang J, Wang Q W, et al. Theoretical tools for predicting optimal cross-sectional shapes in micro-gas chromatography[J]. Journal of Separation Science, 2013, 36:138-140. ■

陶氏化学与杜邦正式完成合并,全球最大的化工企业诞生

陶氏杜邦 9 月 1 日宣布,陶氏化学(DOW)与杜邦(DuPont)于 8 月 31 日成功完成对等合并。合并后的实体为一家控股公司,名称为“陶氏杜邦”。按照两家公司的市值,合并后陶氏杜邦市值超过 1 500 亿美元,超过原化工业市值最大的德国巴斯夫(BASF),成为化工企业中新生的全球老大。

杜邦和陶氏的股票于当地时间 2017 年 8 月 31 日在纽交所(NYSE)当天交易日结束后终止交易。9 月 1 日起,陶氏杜邦的股票将在纽约证券交易所开始交易,代码为 DWDP。根据合并协议,陶氏股东根据 1:1 的固定比例将陶氏股票兑换为陶氏杜邦股票;杜邦股东每股杜邦股票可

兑换 1.282 股陶氏杜邦股票。

新公司成立后将设双总部,分别位于密歇根州和特拉华州。合并后公司将拥有 16 名董事,陶氏与杜邦各占 8 名。陶氏化学总裁兼 CEO 利伟诚(Andrew Liveris)担任陶氏杜邦的首任执行董事长,杜邦总裁兼首席执行官博瑞廷(Edward Breen)任陶氏杜邦 CEO。

双方表示,在合并后 18 个月里,陶氏杜邦将分成三个独立的公司,分别从事农业、特种产品和化学材料。两家公司董事会正在审查这一计划,以确定分拆的组合将为股东创造最大价值。(中国化工信息网)