

分析测试

基于光离子化技术的二维气相色谱检测系统研究

周 琪, 张思祥*, 李俊成, 赵业佳, 周 围
(河北工业大学机械工程学院, 天津 300130)

摘要:利用 MEMS 加工技术设计并制作了微型气相色谱柱。针对被分离恶臭物质的特性,选取 CB-40(40% 苯基+60% 二甲基聚硅氧烷)固定相对色谱柱进行涂覆,制作了毛细管式微型色谱柱,并作为第一维分离柱;选用与 Silica Bond Plot 相同的固定相作为填充物固定相,制作了微型填充式色谱柱,作为第二维分离柱。选取典型的硫化氢、甲硫醇、二硫化碳、甲硫醚、苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、苯乙烯等 8 种恶臭物质进行分离检测。设计了一整套的进样采集模块与控制加热模块,并选用自制的管式富集器与灵敏度高、体积小、光离子化检测器,大大提高了检测精度。苯的检测限可以达到 $0.174 \mu\text{g}/\text{mL}$,硫化氢的检测限可以达到 $0.133 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

关键词:微气相色谱;恶臭气体;二维检测;管式富集器;气体传感器

中图分类号:TP212.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)04-0225-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.04.052

Research on two-dimensional gas chromatography detection system based on photoionization technology

ZHOU Qi, ZHANG Si-xiang*, LI Jun-cheng, ZHAO Ye-jia, ZHOU Wei

(School of Mechanical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300100, China)

Abstract: Micro gas chromatography column is designed and fabricated by using MENS processing technology. CB-40 (40% phenyl polysiloxane+60% dimethyl polysiloxane) fixed phase is selected to coat the chromatography column according to characteristics of the odor gases to be separated, gaining a capillary column microcolumn as the first-dimension column. The micro packed chromatography column is fabricated by using the same stationary phase as the Bond Plot Silica and is used as the second-dimension separation column. Typical mixed malodorous gases including hydrogen sulfide, methyl mercaptan, carbon disulfide, dimethyl sulfide, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and styrene are selected to perform separation detection. A whole set of sampling acquisition module and control heating module is designed and manufactured, and the self-made tubular concentrator and the photoionization detector with high sensitivity and small size are employed, which helps to improve the detection accuracy greatly. By this method, the detection limit of benzene can reach $0.174 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ and the detection limit of hydrogen sulfide can reach $0.133 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Key words: micro gas chromatography; odorous gas; two-dimensional detection; tubular concentrator; gas sensor

恶臭物质在大气、水等各种排污中通过挥发传播到空气介质中,并作用于人体的嗅觉器官,使人体感知到刺激性物质^[1]。这类能够对人体嗅觉造成刺激性感觉与损害的气体统称为恶臭气体^[2]。这类污染物挥发到空气中可能造成人体系统的各种不适,如食欲减退、神经性刺激、呕吐等不适症状^[3]。在我们生活的环境中,针对人体嗅觉器官可以感知到的恶臭有 4 000 余种,在这些物质中有几十种是可以对人体造成伤害的^[4-5]。

20 世纪中后期,随着国外一些发达国家中对恶臭气体投诉事件的不断增多,这些问题也逐渐引起

了政府的关注并随即出台了一系列的相关控制标准与法律规定。在这方面,美国、日本与德国走到了前列,1967 年,日本出台了《日本公害对策基本法》与《恶臭防治法》,随即德国、美国以及北美一些国家也相继出台相关恶臭防治标准与控制政策。我国政府针对目前恶臭问题也提出了自己的标准与防控措施,相继制定了《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993),地方标准——天津市《恶臭污染物排放标准》(DB12-059-95)等一系列的文件^[6-7]。

笔者采用气相色谱分离技术设计并制作了微型气相色谱柱,选用不同的固定相进行涂敷与填充,并

收稿日期:2017-10-16

基金项目:国家重大科学仪器设备开发资助项目基金(2012YQ060165)

作者简介:周琪(1991-),男,博士生,主要从事测控仪器与机电参数测试测量研究,13820758091@163.com;张思祥(1959-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事精密仪器、光学检测与激光测量研究,通讯联系人,zhangsixiang@hebut.edu.cn。

建立了一整套的二维快速检测系统。针对含硫化物的多组分恶臭混合气体进行二维快速分离。并选用光离子化检测器 PID (Photoionization Detector) 为终端检测传感器, 实现多钟恶臭混合气体的快速检测分离, 使典型的致癌物质苯与有毒含硫恶臭物质硫化氢的检测限大幅提高。

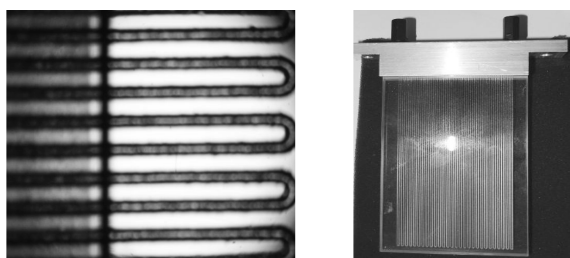
1 实验原理

1.1 光离子化检测器 (PID)

检测模块由 PID (Photoionization Detector) 气体传感器、密封连接气室、电源控制滤波电路与温度控制系统组成。待测气体吸收紫外灯发射的高于气体分子电离能的光子, 被电离成正、负离子, 在外加电场的作用下离子偏移形成微弱电流。被测气体达到传感器, 传感器有个响应的过程, 经过一段时间, 逐步达到稳定状态。进一步分析表明, 针对不同的气体, 其响应曲线以及响应时间都是不同的。

1.2 微型气相色谱柱的制备

刻蚀与键合: 针对系统分离的要求设计了 2 款微型气相色谱柱, 利用喷砂微细加工手段在 Pyrex 型硼硅玻璃表面进行刻蚀, 在尺寸为 $115\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的矩形硼硅玻璃表面刻蚀出联通的 S 行连续沟道。2 款色谱柱的内径尺寸规格分别为 $400\text{ }\mu\text{m} \times 5.8\text{ m}$ 与 $800\text{ }\mu\text{m} \times 1.8\text{ m}$, 截面为圆形。对刻蚀后的芯片利用热压键合技术进行热压键合, 温度选在 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, 压力为 7 MPa , 键合时间为 8 h , 键合后保证工作压力在 $2\sim 3\text{ MPa}$ 。选择喷砂刻蚀进行加工是由于其工艺简单、加工速度快, 并能形成规则的圆形通道, 利于进行后续涂覆工艺处理。键合后的芯片连接方式要保证气密性, 本系统是通过设计好的金属夹具与 VICI 的聚四氟乙烯紧固件连接, 管路选用聚四氟乙烯材料并在管路中进行加热, 尽量减少气体在分离与连接环节中的吸附。连接件可以承受 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度。色谱柱如图 1 所示。



(a) 沟道内部结构

(b) 微气相色谱芯片

图 1 色谱柱结构图

色谱柱的涂覆: 根据要检测的物质的种类选择

合适的固定相对微型色谱柱进行涂敷, 2 款色谱柱选用的固定相与涂覆方式不同。在涂覆填充前需要对色谱柱管道进行前处理, 首先使用 $8\%\sim 10\%$ 的稀盐酸溶液对沟道进行冲洗^[8], 然后在管道内充满硅烷化试剂, 密封好连接管路的两端, 将微型色谱柱置于加热箱内加热至 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 并保持 8 h , 然后打开密封管路并对管路进行冲洗, 此时脱活过程完成^[9-10]。根据分离物质的特性对一维分离柱进行涂敷, 配置 CB-40 (40% 苯基+60% 二甲基聚硅氧烷) 溶液, 使用动态法进行涂敷: 将配置好的 CB-40 与二氯甲烷溶液以一定的比例进行配比, 用超声波分散仪使溶液均匀分散一致^[11]。然后将溶液通入管路并充满至三分之一的体积, 然后由一段汞柱推动试剂以设定好的速度移动, 直至汞柱与液体完全通过色谱柱。然后通入氮气, 并同时从室温开始以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 $240\text{ }^\circ\text{C}$, 并保持 20 h , 完成老化过程^[12]。第 2 步对二维柱进行固定相的填充, 选用高分子多孔小球 (二乙烯苯共聚物) 作为气固吸附固定相的填充物, 用筛网筛取 $80\sim 100$ 目的固体颗粒进行活化处理, 活化处理后在恒温干燥箱中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 存放 6 h , 进行脱水干燥处理。利用加压法将处理好的高分子聚合物小球填充到二维分离柱内。将填充好的微型色谱柱连接好气路, 通入氮气, 流量控制在 $15\sim 20\text{ mL}/\text{min}$, 将干燥箱的温度设定为 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 在以上条件下保持 8 h 进行老化处理。通过以上工序后, 2 款色谱柱的制备工作基本完成^[13-14]。

1.3 管式富集器的制备

选用外径为 3 mm 、内径为 2 mm 的石英玻璃管, 截成 8 cm 的长度。根据需要检测的恶臭混合气体的特性制作富集器, 填充 Tenax 型吸附材料, 有效填充长度为 2 cm , 两端用耐温石英棉与金属网固定。两端通过密封件固定并与进气管路相连接。石英管填料区域均匀地缠绕镍铬加热丝, 通过定时加热与功率切换装置进行控制, 可以在很短的时间内使其加热到 $280\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 使吸附的气体能够短时间内很好地完成脱附过程^[15]。富集器的结构如图 2 所示。

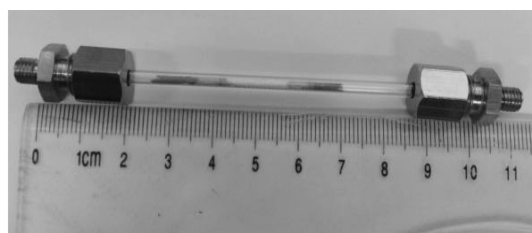


图 2 管式富集器

1.4 实验方法

针对分离物质的多样性,选取硫化氢、甲硫醚、甲硫醇、二硫化碳、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯作为被测混合气体,其中5种为典型的受控恶臭气体(硫化氢、甲硫醚、甲硫醇、二硫化碳、苯乙烯),3种为典型的苯系致癌物。利用二维色谱分离技术制作了2款微型气相色谱柱,设计了自动采样、浓缩、进样以及检测模块,完成恶臭混合气体的快速二维分离检测。整体检测流程为:利用管式富集器对混合气体进行浓缩,通入低浓度配制好的混合气体,完成浓缩后通过六通进样阀切换到进样检测位置,如图3所示,同时启动加热装置,对富集器进行加热解析,混合气体经一维柱进行初步分离,按照标定好的出峰时间位置,通过三通阀将气路切换到二维分离柱进行二维分离检测。在通过一维柱进行初步分离时将混合气体分为2个大的组份:硫化物与苯系物,由于硫化物在一维柱(CB-40)内很难实现两两分离,所以需要引入二维柱(多孔聚合物)进行硫化物分离。从而实现多种含硫恶臭混合气体的分离^[15-16]。

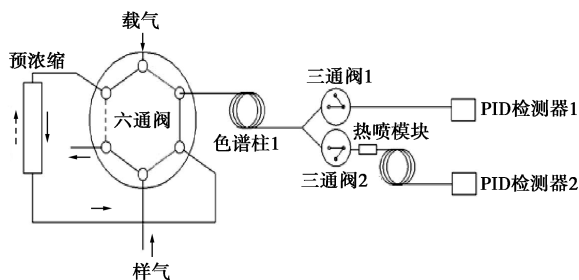


图3 色谱分离系统结构示意图

分离方法:将配制好的混合气体通过泵抽入富集器,维持30 s的进样,然后通过进样阀切换到进样位置,同时启动加热功能,通过缠绕在富集器上的镍铬加热丝在短时间(5~10 s)加热得到300℃,通过温度的加热快速完成气体的脱附,同时通过阀控时间的变化完成200 μL的气体进样^[17]。以氮气为载气,流量控制在2 mL/min,将混合样气送入一维柱进行分离,根据标定时间在30 s时开启三通阀B,将气路与二维色谱通道相连,将一维柱中分离出的含硫恶臭气体硫化氢、甲硫醇、二硫化碳、甲硫醚的混合组份送入二维分离系统进行分离,并由检测器PID2检测出分离的硫化氢、甲硫醇、二硫化碳与甲硫醚。通过设定参数,当硫化氢、甲硫醚、甲硫醇、二硫化碳组份完全送入二维分离通道后启动三通阀A,将通道与检测模块PID1导通,继续通过PID1检测出有一维柱分离出的苯系物组份。分析流程图如

图4所示。

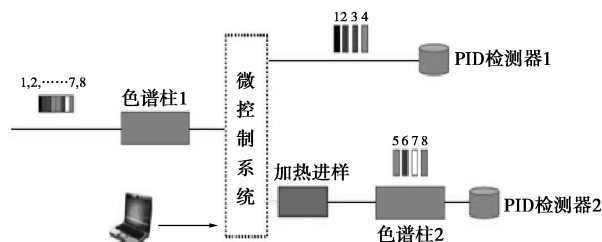


图4 二维色谱分离原理图

2 实验结果与分析

选用8种物质作为混合恶臭气体,根据微型气相色谱柱中不同固定相对不同物质分离与保留时间的不同,把混合气体分为2个组份:一组为含硫恶臭物质(硫化氢、甲硫醇、二硫化碳、甲硫醚),这4种物质在一维柱中很难实现完全分离,通过时阈切割的方法将其通入到二维色谱柱中进行进一步分离,当以上4种物质完全进入二维柱的捕获器(thermal-injector)后,通过切换阀将管路切回与PID1相连的气路内进行苯系物检测。同时启动二维柱的检测程序,首先通过加热将捕获器中收集的含硫化合物脱附出来,通过二维柱进行分离,并通过PID2进行检测。这样同时实现了多种含硫恶臭混合气体的快速二维分离检测。

2.1 温度与流量对响应值的影响

温度与载气流速是影响响应与分离效果的2个关键因素。在检测前首先根据不同物质确定检测温度与载气流速,针对不同的分离条件进行以下对比实验。选用0.9 μg/mL的甲苯、0.8 μg/mL的苯、2.3 μg/mL的硫化氢气体、1.4 μg/mL的甲硫醚作为恶臭中很典型的含硫化合物与苯系物进行分析,在不同的温度与流量下进行对比实验。由于在分离过程中温度与流量是检测响应值的2个关键要素,所以针对这2个条件对不同载气流量以及不同柱温度下的响应值进行实验^[18-19],实验结果如图5所示。

2.2 分离效果

对8种恶臭混合气体进行了二维分离检测,根据气体的响应特性与分离条件的影响,从几种典型恶臭物质在不同温度与流量下响应值的变化曲线图中可以观察到,在75℃时都有明显的上升,所以在一维柱中流量控制为2 mL/min,柱温度为70℃。由于二维柱中分离的主要为硫化物且沸点都较低,所以二维柱中流量控制为1.5 mL/min,柱温度为

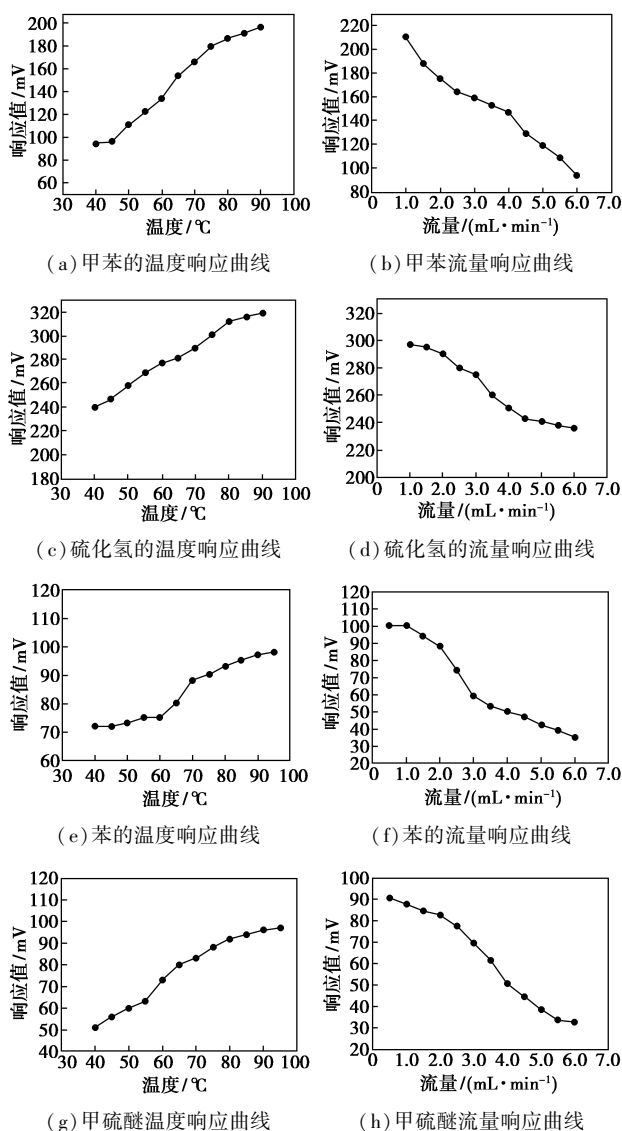


图 5 恶臭气体的温度与流量响应

55℃,分离效果如图 6 所示。通过一维柱首先将含硫恶臭物质进行整体组份分离,经过 110 s 后由流出一维柱将 4 种含硫恶臭组份与另外的苯系物恶臭气体分开,在二维柱中进行分离,从图 6(a)中可以看出,一维柱可以对 4 种苯系物完成两两分离,苯与甲苯的分离度 $R = 3.6$,甲苯与乙苯的分离度 $R = 5.6$,乙苯与苯乙烯的分离度 $R = 8.6$,全部分离过程

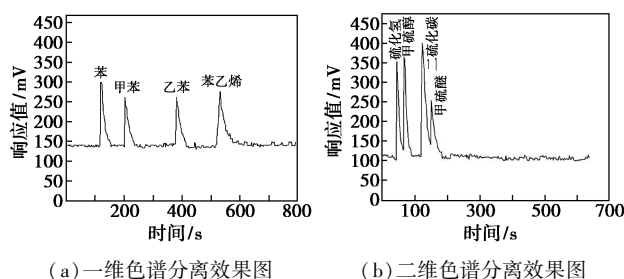


图 6 色谱分离效果图

在 10 min 以内。二维柱针对 4 种典型含硫恶臭进行分离,硫化氢与甲硫醇的分离度 $R = 1.51$,甲硫醇与二硫化碳的分离度 $R = 2.97$,二硫化碳与甲硫醚的分离度 $R = 1.38$ 。从以上分离结果可以看出,物质基本实现两两分离。

3 结论

研制了一整套二维气相色谱检测系统,设计并制作了微型气相色谱柱,根据不同的检测需求进行了分离条件的设定。并利用自制的管式富集器对气体进行了预浓缩处理,采用常温吸附、短时间高温脱附,针对 2 类恶臭气体 8 种混合物进行了良好的分离检测,其中苯的检测限可以达到 $174.1 \mu\text{g}/\text{mL}$,硫化氢的检测限可以达到 $133.3 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。根据不同的物质有针对性地选择固定相,并根据进样系统的进样时间来控制吸附脱附过程,还可以对检测性能有所改进,达到更高的精度要求。实验表明,该微型气相色谱柱可以广泛应用于恶臭气体的在线检测。

参考文献

- [1] 耿长,张春燕,吴丹,等.生物过滤法处理炼油污水厂恶臭废气[J].化工学报,2007,(58):1856-1867.
- [2] Moolla Raeesa, Curtis Christopher J, Knight Jasper. Science of the total environment [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 537:52-67.
- [3] Nicolle J, Desauziers V, Mocho P. A novel ion selective gas sensor based on pulsed atmospheric pressure chemical ionization and ion-ion-recombination [J]. J Chromatography A, 2008, 1208:10-11.
- [4] Chen G P, Ito Y, Imanishi Y. Regulation of growth and adhesion of cultured cells by insulin conjugated with thermo-responsive polymers [J]. Biotech & Bioeng, 1997, 53:339-346.
- [5] 傅若农. 色谱分析理论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000:117.
- [6] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 天津滨海新区工业源 VOCs 及恶臭物质排放特征 [J]. 中国环境科学, 2011, 31(11):1776-1781.
- [7] Ochiai N, Takino M, Daishima S, et al. Analysis of volatile compounds in breath by gas chromatography-mass spectrometry using a three-stage cryogenic trapping pre-concentration system [J]. Journal of Chromatography B, 2001, 762(1):67-75.
- [8] Chen L Y, Jeng F T, Chang M W, et al. Rationalization of an odor monitoring system; A case study of Lin-Yuan Petrochemical Park [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(7):1166-1173.
- [9] Abdelhalim A, Winkler M, Loghin F, et al. Highly sensitive and selective carbon nanotube-based gas sensor arrays functionalized with different metallic nanoparticles [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 220:1288-96.

(下转第 230 页)

液。混合酸溶液:4 份硝酸与 1 份高氯酸混合,配成 4:1 的混合酸溶液。pH 3.0~9.5 的三羟甲基氨基甲烷(Tris)-盐酸溶液:将适量 0.20 mol/L Tris 溶液与适量 0.10 mol/L 盐酸溶液混合,用酸度计测定并配成不同 pH 的溶液。十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB,上海乙基化工有限公司生产)溶液:称取适量 CTMAB,用少量无水乙醇溶解后,加水配成 4.00×10^2 mg/L 溶液。所有试剂均为分析纯,水为超纯水。

样品:婴幼儿配方奶粉(1[#]~3[#]),购于当地超市。

1.2 样品处理

用固定质量称量法准确称取婴幼儿配方奶粉 1[#]~3[#]各 0.200 0 g(允许误差 $\pm 0.000 1$ g),分别置于 250 mL 烧杯中,加 20~30 mL 混合酸,盖上表面皿,在电热板上加热消化至无色透明。加 10 mL 超纯水,继续加热(除去多余的硝酸)至烧杯中的液体约 2~3 mL 时,取下,冷却,加适量超纯水,搅拌,将溶液转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。取该溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,即得待测液。

1.3 实验方法

用移液管准确移取适量的 0.400 8 mg/L Ca(II)标准溶液于 10 mL 具塞比色管中,再顺序加入 2.50 mL 1.00×10^{-4} mol/L 铬天青 S 溶液、1.00 mL pH 5.03 Tris-盐酸溶液及 0.10 mL 4.00×10^2 mg/L 十六烷基三甲基溴化铵溶液,用水定容至 10 mL,摇匀,20 min 后在荧光光度计上同步扫描瑞

利光散射光谱(RLS)($\lambda_{ex} = \lambda_{em} = 220$ nm,测定狭缝为 10 nm),根据谱图求得最大散射波长处体系的 RLS 强度 I_{RLS} 及试剂空白的瑞利光散射强度 I_0 ,计算 $\Delta I_{RLS} = I_{RLS} - I_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 Ca(II)-CAS-CTMAB 的 RLS 光谱特征

Ca(II)-CAS-CTMAB 体系的瑞利光散射光谱图如图 1 所示。从图 1 中曲线 1~6 可以看出,单独的 Ca(II)溶液、铬天青 S(CAS)溶液、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)溶液、CAS 的酸性溶液、CTMAB 的酸性溶液及 Ca(II)-CAS 的酸性溶液的 RLS 强度均很微弱。虽然曲线 4 的 CAS 溶液与 Ca(II)溶液能以静电引力结合生成离子缔合物,但他们的 RLS 强度仍很微弱,不能用于定量分析。当在 CAS 的酸性溶液中加入 CTMAB 溶液后,RLS 信号显著增强,其 $I_0 = 1635$,最大瑞利散射峰位于 370 nm(曲线 7)。继续加入不同质量浓度的 Ca(II)标准溶液时,RLS 强度随着 Ca(II)质量浓度的增加呈线性增强,一定浓度范围内的 Ca(II)的质量浓度与体系的 RLS 增强程度 ΔI_{RLS} 呈线性关系,可用于 Ca(II)的定量分析。其反应机理:CAS 是一种酸性染料,可与 Ca(II)反应,也可与 CTMAB(阴离子表面活性剂)反应,因此该体中存在竞争反应。可能的反应为:CAS 先与 Ca(II)以静电引力结合生成带负电荷的缔合颗粒,再与 CTMAB 以静电引力作用生成三元离子缔合物;或 CAS 先与 CTMAB 以静电引力作用生成带负电荷的缔合颗粒,再与

(上接第 228 页)

- [10] Manginell R P, Radhakrishnan S, Shariati M, *et al.* Two-dimensional modeling and simulation of mass transport in micro-fabricated pre-concentrators[J]. *IEEE Sens J*, 2007, 7(7): 1032-1041.
- [11] Tian W C, Chan H K L, Lu C J, *et al.* Multiple-stage micro-fabricated pre-concentrator-focuser for micro gas chromatography system[J]. *J Micro-electro-mechSyst*, 2005, 14(3): 498-507.
- [12] Whiting J J, Fix C S, Anderson J M, *et al.* Presented in part at the international conference on solid state sensors and actuators-transducers[C]. 2009, Denver, CO, June, 2009.
- [13] M S, Vasa N J, Agarwal V, Chandapillai J. UV photo-ionization based asymmetric field differential ion mobility sensor for trace gas detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 195: 44-51.
- [14] Reidy S, George D, Agah M, *et al.* Temperature-programmed GC using silicon microfabricated columns with integrated heaters and temperature sensors[J]. *Anal Chem*, 2007, (79): 2911-2917.
- [15] Mc Nair H M, Miller J M. *Basic gas chromatography*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [16] Liu J, Sun Y, Howard D J, *et al.* Fabry-perot cavity sensors for multipoint on-column micro gas chromatography detection[J]. *Anal Chem*, 2010, (82): 4370-4375.
- [17] Liu J, Gupta N K, Wise K D, *et al.* Demonstration of motionless Knudsen pump based micro-gas chromatography featuring micro-fabricated columns and on-column detectors[J]. *Lab Chip*, 2011, (11): 3487-3492.
- [18] Popiel S, Sankowska M. Determination of chemical warfare agents and related compounds in environmental samples by solid-phase micro-extraction with gas chromatography[J]. *J Chromatography A*, 2011, 1218: 8457-8479.
- [19] Kim S J, Reidy S M, Block B P, *et al.* Micro-fabricated thermal modulator for comprehensive two-dimensional micro gas chromatography: Design, thermal modeling, and preliminary testing[J]. *Lab Chip*, 2010, (10): 1647-1654. ■