

# 挥发性有机物模块化检测系统的研究

李俊成,张思祥\*,周 围,周 琪,王晓辰,李志东,赵业佳

(河北工业大学机械工程学院,天津 300100)

**摘要:**基于微流控分离技术与微机电系统加工技术,设计并制作了微型气相色谱柱。并针对工业生产中所排放的挥发性有机物进行固定相的选择与芯片涂敷。设计了一整套快速定量进样系统,并使用模块化的分离检测方式,利用不同的分离模块对不同的气体进行模块式快速分离检测。提高了检测速度,整体系统可以实现在短时间内针对多种混合气体的快速分析。

**关键词:**色谱分析;光离子化检测器;模块化检测

中图分类号:TP212.2;TP212.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0194-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.047

## Research on modular detection system for volatile organic compounds

LI Jun-cheng, ZHANG Si-xiang\*, ZHOU Wei, ZHOU Qi, WANG Xiao-chen,

LI Zhi-dong, ZHAO Ye-jia

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

**Abstract:** A micro gas chromatographic column is designed and fabricated based on the microfluidic separation technology and micro-electromechanical system processing technology. The stationary phase is selected according to the specific characteristics of volatile organic compounds from industrial production. A rapid and quantitative sampling system is designed, and a modular method is used to separate and detect different gases. This method greatly improves the detection speed. The fast analysis of a variety of mixed gases could be realized in a short time.

**Key words:** chromatographic analysis; photoionization detector; modular detection

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOC)类气体作为恶臭气体的主要来源,已成为国家在环境监测中重点关注与检测物质。挥发性有机化合物气体对环境会造成较大的污染,其中一些物质是酸雨、雾霾的直接诱因<sup>[1]</sup>。这类气体的来源非常广泛,随着工业生产的不断发展,大量的工业气体排放也随之增多,工业气体中含有大量的挥发性有机化合物,这些物质对生活坏境造成了许多不良影响<sup>[2]</sup>。

传统检测一般是利用现场采样,把采集的样品带回实验室进行分析。这种分析方式存在许多弊端<sup>[3]</sup>:一是不能实时的对生产现场进行监控;二是由于温度和存放条件的变化<sup>[4]</sup>,以及大多数气体的吸附问题影响了测量的准确性。针对生产中所产生的几种典型的挥发性有机物恶臭气体,利用气相色谱技术与测控技术相结合,设计并制作了一整套气体分析检测装置。并针对工业生产中排放的气体的

特征,设计了一组模块化的快速气相色谱分离系统并对气体进行检测。

## 1 检测原理

### 1.1 色谱分离原理

气相色谱法是一种高效的分析方法,能够快速准确的将气体进行分离并定性定量进行分析<sup>[5]</sup>。气相色谱的分离原理是将混合气体在固定相与流动相进行分配,当流动相中的混合气体通过固定相时就会与固定相发生作用,由于混合物中的组分相存在差异,在与固定相发生作用时所产生的作用力不同,所以不同物质在固定相中的滞留时间不同,从而实现分离<sup>[6-7]</sup>。

### 1.2 光离子化传感器(Photoionization Detector, PID)的检测原理

本系统中,选用光离子化气体传感器(Photoionization Detector)作为终端检测单元,简称PID气体

收稿日期:2016-10-26

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:李俊成(1984-),男,博士生,主要从事测控仪器与机电参数测试测量研究,ljcaesar@163.com;张思祥(1959-),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。

传感器。PID 气体传感器是一种通用式气体传感器,他对大多数挥发性有机气体都会有较强的响应信号<sup>[8]</sup>。检测原理是在高电压的作用下,通过紫外光源的照射使被测物质发生电离,通过采集极板进行检测,原理结构如图 1 所示。

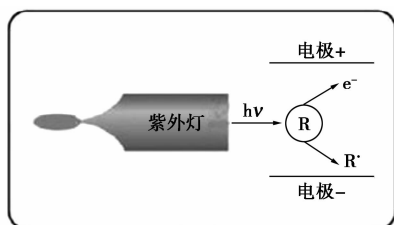


图 1 PID 检测原理图

## 2 色谱柱的制备

芯片式微型气相色谱柱是在硼硅玻璃上刻蚀出横截面为圆形的连通式沟道,通过键合技术制作而成。芯片的整体布局与结构如图 2 所示。

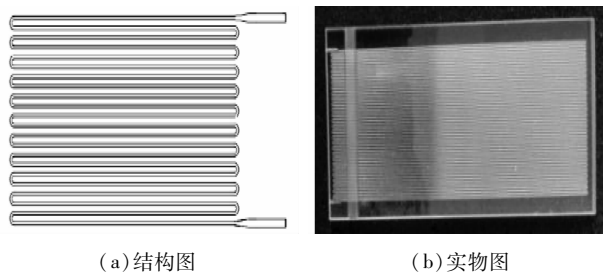


图 2 色谱柱图

沟道的布局采用 S 形往复分布,这种分布的好处在于可以使气体在气路中流动均匀。沟道的形状如图 3 所示。在设计好通道形状和结构布局后制作

掩模板,利用掩模板保护需要键合的非刻蚀区域<sup>[9]</sup>,加工 2 块同等规格的玻璃芯片。通过激光定位对准刻蚀后的通道,采用热键合工艺对玻璃芯片进行键合,完成键合过程<sup>[10]</sup>。刻蚀与键合过程如图 4 所示。

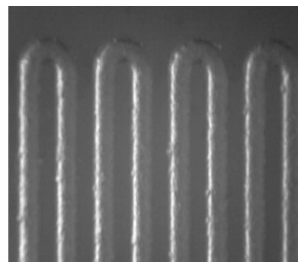


图 3 显微镜下通道照片

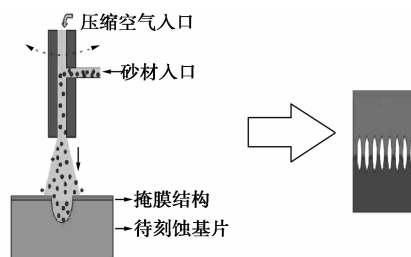


图 4 微型色谱柱制造原理图

色谱柱制作完成后,进行固定相的选择,并填充涂敷固定相,文中使用了 3 组检测模块,针对不同的模块所选择的固定相是不同的。在固定相的使用上选用了 3 种不同的物质组合,分别为:CB-40(40% 苯基 + 60% 二甲基聚硅氧烷)、CB-60(60% 苯基 + 40% 二甲基聚硅氧烷)、OV-1701(14% 氰丙基苯基 + 86% 二甲基聚硅氧烷),将 3 种不同的固定相

(上接第 193 页)

[5] 丁世飞,齐丙娟,谭红艳. 支持向量机理论与算法研究综述[J]. 电子科技大学学报,2011,40(1):2-10.

[6] 周开乐. 模糊 C 均值聚类及其有效性检验与应用研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2014.

[7] 唐苦. 基于聚类的多模型动态软测量建模方法[D]. 上海:华东理工大学,2014.

[8] Fan A. K-means clustering algorithm based on coefficient of variation[J]. Computer Engineering & Applications,2012,4(35):2076-2079.

[9] Zhao Feng, Liu Hanqiang, Jiao Licheng. Spectral clustering with fuzzy similarity measure[J]. Digital Signal Processing, 2011, 21(6):701-709.

[10] Michela Ott, Francesca Pozzi. Digital games as creativity enablers for children[J]. Behaviour & Information Technology, 2012, 31

(10):1011-1019.

[11] 何开锋,钱炜祺,张勇. 偏最小二乘法在气动数据建模中的应用[J]. 宇航学报,2014,35(3):277-282.

[12] Galicia H J, Peter He Q, Wang J. Comparison of the performance of a reduced-order dynamic PLS soft sensor with different updating schemes for digester control[J]. Control Engineering Practice, 2012,20(8):747-760.

[13] Basu B, Fofoula-Georgiou E, Sharma A S. Chaotic behavior in the flow along a wedge modeled by the Blasius equation[J]. Nonlinear Processes in Geophysics,2011,18(2):171-178.

[14] Nascimento P A M, Carvalho L C D, Júnior L C C, et al. Robust PLS models for soluble solids content and firmness determination in low chilling peach using near-infrared spectroscopy (NIR)[J]. Postharvest Biology & Technology,2016,111:345-351. ■

分别涂覆在 3 块芯片上。其中将 CB-40 与 CB-60 采用动态法对芯片进行固定相涂敷,将 OV-1701 固定相针对填充式芯片进行填充。至此,芯片式微型色谱柱的制备工作基本完成。

### 3 检测系统的设计

检测系统主要由自动定量采样系统、模块化分离检测系统和控制与数据采集系统组成。

#### 3.1 自动进样系统

自动进样系统由多个独立的进样阀块组成,每个阀块根据检测的不同样品会设定好进样量,通过管路连接完成采集进样。阀块由无吸附材料制造,在一整块阀体上进行管路加工,再配合三通阀进行管路切换实现进样功能。进样量通过外置定量管进行控制,定量管的材料选用聚四氟乙烯管或者经过抛光处理的钝化不锈钢管,必要时进行加热处理。如图 5 所示。

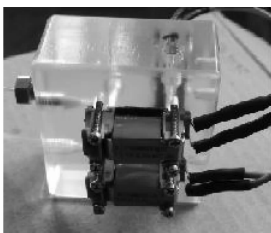


图 5 进样阀实物图

#### 3.2 模块化检测系统结构

针对多种混合物的分离,往往采用多级分离的办法,通过多维气相色谱的方式,利用多级分离系统进行逐次分离<sup>[11]</sup>。这样的系统结构相对复杂,每个分析周期所需要独立分析周期较长,且需要气体分割与收集装置<sup>[12]</sup>。笔者提出了模块化检测的概念,利用多级模块对整体的混合气体进行分割式检测。利用不同的分离与检测模块分别在不同的分离条件下对混合气体中的某几个组份进行针对检测,只分析某一段区间内的气体。把其他组份的气体在分离中通过阀组切换排空,只针对某特定区域的物质进行分析。

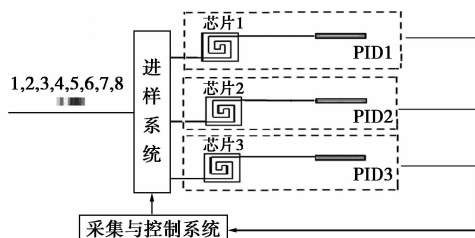


图 6 检测模块结构图

模块化分离检测系统的工作过程如图 6 所示。通过检测系统将 8 种不同的 VOC 气体同时注入分析系统中。图中的每 1 个虚线所围成的方框代表 1 个分离检测模块,系统中应用了 3 个模块。每个模块中的芯片分别选择了不同的固定相,在不同的检测温度与不同的载气压力下工作。芯片 1 的固定相为 CB40(40% 苯基 + 60% 二甲基聚硅氧烷),芯片 2 的固定相为 CB60(60% 苯基 + 40% 二甲基聚硅氧烷),芯片 3 的固定相为 OV-1701(14% 氰丙基苯基 + 86% 二甲基聚硅氧烷)。针对不同的物质进行检测,芯片 1 主要针对高沸点物质进行分离检测,工作温度在 70℃,载气流速为 2 mL/min;芯片 2 针对苯与硫醚类物质进行分离检测,工作温度在 50℃,载气流速为 2 mL/min;芯片 3 针对低沸点的物质进行检测,工作温度为 40℃,载气流量为 2 mL/min。通过以上的设定,分别可以同时不同的几组物质进行不同条件的检测,从而达到了模块化的多级检测。因为在进样的过程中每个检测模块的进样量和气体种类是一样的,为了区分不同组分物质的出峰采集时间,在对模块进行标定与设置时会针对不同组分的出峰时间设定传感器的工作时间区域,从而避免错误的采集。这样就实现了检测系统在相对短的时间内同时对多种物质进行分离,相比气相色谱的多维分离技术,简化了分离结构,省去了较为复杂的切换装置。在不同的温度、不同压力下进行分离,实现了多级检测分离。多级分离过程如表 1 所示。

表 1 分离检测模块的检测条件

模块	分离温度/℃	载气流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	针对物质
1	70	2	高沸点物质
2	50	2	中等极性物质
3	40	2	低沸点物质

#### 3.3 控制与数据采集系统

控制系统主要完成气路切换、自动进样、信号采集、数据处理功能。其中气路切换需根据不同的测量条件进行设定与判断,从而达到最佳的控制效果。使用温控模块对每组分分离模块单独进行温度控制。控制过程如图 7 所示。

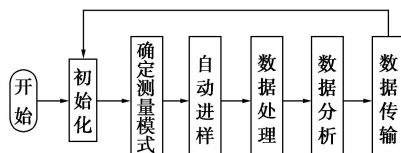


图 7 控制系统框图

## 4 分离实验

通过3组进样系统对物质进行分离,分离过程中每组分离模块都配有进样模块、分离模块与检测模块。在不同检测过程中,每个模块都设定好数据采集周期和时间,在非采集周期内会对分离的样品做排空处理,通过管路的切换实现传感器载气供应以及分离中的排空处理。整体检测结构如图8所示。

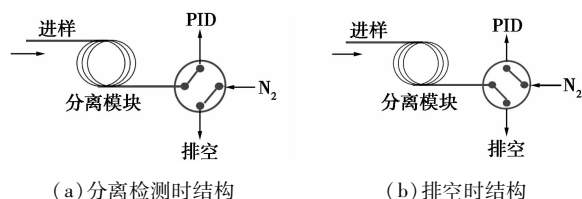
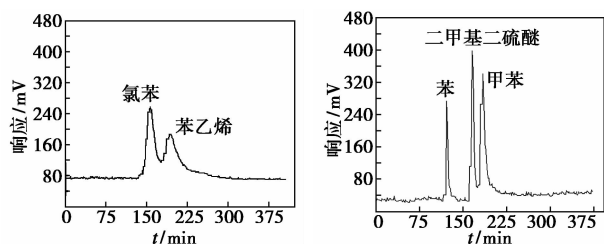
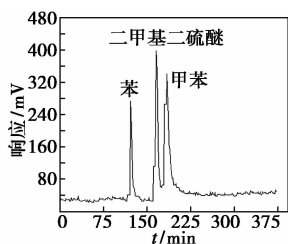


图8 检测模块结构图

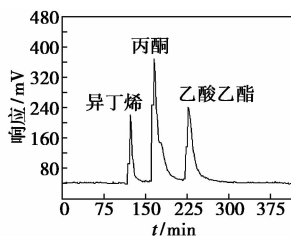
针对工业生产中排放的恶臭气体进行分离检测实验,实验中选取8种工业生产排放中比较典型的气体作为测试对象:异丁烯、丙酮、乙酸乙酯、苯、二甲基二硫醚、甲苯、氯苯、苯乙烯。在检测设备开机预热到工作温度,3个模块分别为:模块1(CB-60):70℃,模块2(CB-40):50℃,模块3(OV-1701):45℃。每个模块的检测条件如表1所示。分离检测结果如图9所示。



(a) 模块1(氯苯、苯乙烯)



(b) 模块2(苯、二甲基二硫醚、甲苯)



(c) 模块3(异丁烯、丙酮、乙酸乙酯)

图9 检测模块的检测峰图

不同物质的分离效果可以从以上实验数据中观察到,被分成3组的8种物质基本上都达到很好的

分离。

## 5 结论

针对生产中挥发性有机物恶臭气体的排放特点,设计了一整套快速气相色谱检测系统。系统中设计并使用模块化多级检测的概念,可以根据检测的需要更换测试模块,并根据不同的测试环境与测试需求对模块的测试条件进行定义。设计并制作了新型气相色谱柱,实现了多组分的快速分离。由于切换阀相对降低了检测器原有的性能,如果能在切换处实现更精密的连接,还可以大大提高检测精度。

## 参考文献

- [1] 姚宗路,吴同杰,赵立欣,等. 生物质成型燃料燃烧挥发性有机物排放特性试验[J]. 农业机械学报,2015,46(10):178-185.
- [2] 魏巍,王书肖,郝吉明. 中国认为源 VOC 排放清单不确定性研究[J]. 环境科学,2011,32(2):305-312.
- [3] 闫燕,王志辉,白郁华,等. 中国植被 VOC 排放清单的建立[J]. 中国环境科学,2005,25(1):110-114.
- [4] 孙霞,王相友,王小瑜. 用于农药残留快速检测的生物传感器灵敏度筛选试验[J]. 农业工程学报,2009,25(3):295-297.
- [5] 苏立强,郑永杰. 色谱分析法[M]. 北京:清华大学出版社,2009:53.
- [6] 刘国詮,余兆楼. 色谱柱技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:6.
- [7] 傅若农. 色谱分析概论[M]. 北京:化学工业出版社,2000:15.
- [8] 张颀,魏庆农,张伟. 光离子化技术发展综述[J]. 现代科学仪器,2007,(2):8-15.
- [9] Khorassani S M, aylor L T, Agah M. Design, modeling, and fabrication of MEMS- based Multicapillary gas chromatographic columns [J]. Sensors and Actuators B,2009,141:309-315.
- [10] Sheng Li, Jonathan C Day, Jung J Park, et al. A fast- response micro fluidic gas concentrating device for environmental sensing[J]. Sensors and Actuators A: Physical,2007,136(1):69-79.
- [11] Zareian-Jahromi M A, Ashraf-Khorassani M, Taylor L T, et al. Design, modeling, and fabrication of MEMS-based multi-capillary gas chromatographic columns[J]. J Micromech Microelect Syst.,2009,18(1):28-37.
- [12] Jing Liu, Jung Hwan Seo, Yubo Li, et al. Smart multi-channel two-dimensional micro-gas chromatography for rapid workplace hazardous volatile organic compounds measurement[J]. Lab Chip,2013(13):818-825. ■