

基于微气相色谱技术的含硫恶臭气体检测

李俊成, 张思祥*, 周 围, 王晓辰, 李志东, 周 琪, 郭 兴, 李帅甫
(河北工业大学机械工程学院, 天津 300130)

摘要:通过喷砂射流微细加工工艺与 MEMS 工艺, 在 Pyrex7740 型硼硅玻璃表面进行刻蚀, 得到 400 μm 的微细通道, 利用热压键合技术得到微型气相色谱柱。选择固定相 CB-40 (40% 的苯基 + 60% 的二甲基聚硅氧烷) 对芯片内部进行涂敷, 针对含硫的恶臭气体进行分离。并利用自制 Tenax 管式富集器对气体进行预浓缩, 针对检测的含硫化物与苯系物的恶臭气体提高了检测限。设计了自动进样系统与温度控制系统, 并选取 PID (Photoionization Detector) 光离子化传感器作为终端传感器。选取典型的含硫恶臭物质与苯系物恶臭气体进行混合, 实现了很好的分离, 其中苯的检测限可以达到 20×10^{-9} , 甲硫醚的检测限可以达到 100×10^{-9} 。

关键词:微型气相色谱柱; 恶臭气体; 光离子化检测器; 富集器; 快速检测

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0183-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.12.047

Detection of sulfur containing odorous gas based on micro-gas chromatography technology

LI Jun-cheng, ZHANG Si-xiang*, ZHOU Wei, WANG Xiao-chen, LI Zhi-dong, ZHOU Qi, GUO Xing, LI Shuai-fu

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

Abstract: A 400 μm of micro-channel is prepared through etching Pyrex7740 borosilicate glass, based on sand blasting technology and MEMS technology. A mini-size gas chromatography column is then obtained by using hot press bonding technology. The stationary phase CB-40 (40% phenyl compound + 60% dimethylpolysiloxane) is selected to coat the inside of the chip for separation of sulfur-containing malodorous gases. The pre-concentration of gas is enhanced by the self-made Tenax tube concentrator. The detection limit is improved for the detection of odor-containing gases of sulfides and benzene series. The automatic sampling system and temperature control system are also designed. A photoionization sensor (PID) is selected as the terminal sensor. Additionally, a typical sulfur-containing odorant is mixed with benzene-based malodorous gas. A good separation effect can be achieved. The detection limits of benzene and toluene are 20×10^{-9} , and the detection limit of hydrogen sulfide could reach 100×10^{-9} .

Key words: mini-size gas chromatography; odorous gas; photoionization detector; tubular concentrator; rapid detection

工业技术的迅猛发展伴随着高排放、高污染的不断提升,随之带来的是全球空气质量受到了各种排放污染源的威胁^[1]。这些污染源来自工业和农业生产过程排放的废气,这些废气的排放不仅污染到了周边的空气环境,而且会危害人们的身体健康,这些带来异味以及刺激人体嗅觉的气体都叫做恶臭气体^[2]。恶臭气体的污染成份非常复杂^[3]。恶臭物质的来源也非常广泛,他可以来自天然生态系统中,如植物呼吸作用以及生物循环的腐败,当然更多的是来源于人类生活以及加工生产中所带来的大量气体排放^[4],如养殖场的禽舍、水处理厂、食品加工、化工冶炼、农药生产等许多环节^[5]。

恶臭气体的影响不仅限于对人体嗅觉的刺激,更多的会经过呼吸系统对人体进行伤害,很容易对

人体的神经系统造成影响,并且对消化系统与内分泌系统也会造成非常大的影响^[6-7]。

由于恶臭气体的污染源成分较复杂,所以有效地对恶臭污染物质进行区分并合理的有针对性检测至关重要^[8]。化学分析是检测混合化学物质组份的重要方式,通过这种手段可以对恶臭物质进行定性与定量的分析,这样的分析方法主要通过电子鼻和色谱技术完成,笔者利用气相色谱法对几种含硫恶臭气体与苯系物气体进行定量定性分析。

1 实验

1.1 微型气相色谱柱的设计与制作

根据微型气相色谱柱的工作需求,利用微细加工技术,选用同等规格的 Pyrex 型的硼硅玻璃为加

收稿日期: 2016-05-26

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,研究方向为测控仪器,通讯联系人, zhangsx@hebut.edu.cn。

工材料。通过喷砂射流工艺在尺寸为 $115\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的硼硅玻璃表面刻蚀出半径为 $400\text{ }\mu\text{m}$ 的半圆形沟槽,槽深为 $200\text{ }\mu\text{m}$,截面为半圆形。刻蚀完成后利用 MEMS 键合工艺把 2 块刻蚀好的硼硅玻璃片键合在一起,形成联通的圆形截面沟道。加工工艺过程如图 1 所示。沟道的布局采用 S 型分布的目的是为了保证气路在工作过程中流动性良好。为了更好的加强气密性能与耐压参数,保证 2 块硼硅玻璃在键合后有好的物理强度与化学稳定性,选择热压键合技术。温度在 650°C 时保持一定的压力,通过 $6\sim 8\text{ h}$ 的键合,键合后的芯片能够承受 20 kg 以上的压力。芯片的管路选用夹具固定方式连接,采用有螺纹接口的聚四氟乙烯管连接,连接头采用 VICI 的锥形丫环连接的形式,可以承受 300°C 的温度。整体结构如图 2 所示^[9]。

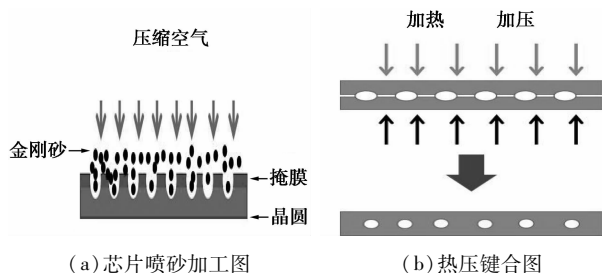


图 1 芯片制作工艺图



图 2 微型色谱柱

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,首先使用 $8\%\sim 10\%$ 的稀盐酸溶液对沟道进行冲洗,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 350°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,配置 CB-40 (40% 苯基 + 60% 二甲基聚硅氧烷) 溶液,利用动态法进行涂敷:将配置好的 CB-40 与溶剂以一定的比例进行配比,用超声波分散仪使溶液均匀分散^[11]。然后将溶液通入管路并充满至三分之一的体积,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。通入氮气,并同时从室温开始

以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 220°C ,并保持 2 h ,完成老化工艺^[12]。

1.2 管式富集器的制作

选用外径为 3 mm ,内径为 2 mm 的石英玻璃管,截成 10 cm 的长度。根据需要检测的硫化物与苯系物的特点,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,在很短的时间内使其加热到 $280\sim 300^\circ\text{C}$,很好地完成脱附过程^[13]。富集器的结构如图 3 所示。

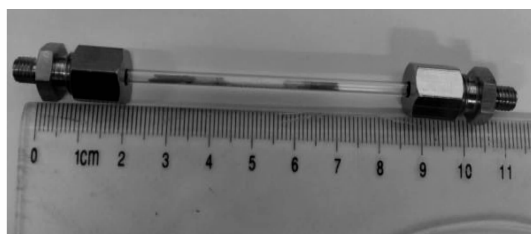


图 3 管式富集器

1.3 自动进样与温控模块设计

进样系统应能够满足浓缩进样与定量进样 2 种需求,本系统通过双路进样设计,既可以进行定量进样也可以进行预浓缩进样。针对含硫恶臭气体的特性,选用钝化不锈钢定量管作为进样管路,并进行伴热处理,这样可以较大程度的解决硫化物气体的吸附问题。进样系统通过 parker 微型泵进行进样。进样气路设计如图 4 所示。

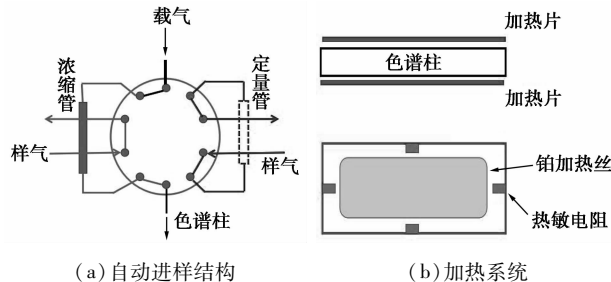


图 4 进样与加热系统

由于温度是影响色谱柱分离效果的关键因素,所以针对温度的控制效果就显得至关重要,由于芯片是矩形平面,所以芯片采用分区域加热控制的模式进行温度控制^[15]。为了达到理想的分离温度,采用双面快速加热的方式。利用半导体印刷技术,在 $250\text{ }\mu\text{m}$ 的陶瓷片上印刷上金属加热层,并安置热敏电阻,通过温度控制系统使温度迅速稳定。

1.4 检测模块设计

气相色谱柱常用的有 FPD (flame photometric

detector)、FID(flame ionization detector)、TCD(Thermal Conductivity Detector)等传感器。但这类传感器要么使用不方便要么检测精度不高。由于以上原因,本系统采用PID(Photoionization Detector)气体传感器作为终端检测元件,整个检测模块由传感器、进样气室与滤波放大电路组成。为了更好的对气体进行检测,进气口连接端使用了螺纹连接与密封垫圈,并选用低吸附率材料制作来减少气体吸附。PID传感器容易受到干扰,需要进行信号屏蔽处理,需要制作金属屏蔽罩,最大程度避免干扰信号。

2 实验结果与数据分析

实验中选取了硫化氢、甲硫醚、二甲基二硫醚 3 种典型的含硫恶臭气体与苯、甲苯、乙苯、苯乙烯 4 种典型的苯系物恶臭气体,这 7 中混合气体作为检测样品。根据测试中不同温度、不同流量对分离效果与相应值的影响,综合对比后找到了最佳的分离条件,并根据这些条件对混合气体进行了分离。

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^[15]。在检测前首先要根据物质的不同,确定检测温度与载气流速,针对不同的分离条件进行对比实验。由于传感器对苯的响应比较敏感,选用 2×10^{-6} 的苯作为实验物质,在不同的温度与流量下进行对比实验。结果如图 5 所示。

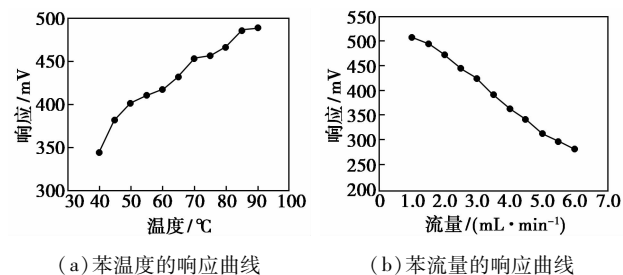
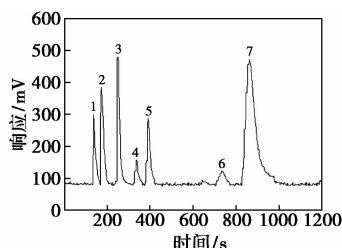


图 5 温度与流量的响应关系

2.2 分离实验

实验中选取了几种典型的恶臭物质:硫化氢、甲硫醚、二甲基二硫醚、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯,其中 3 种为典型的含硫恶臭气体。根据流量与温度的对比试验与分离度的情况,设定测试条件为:柱温为 60°C ,氮气作为载气的流速为 2 mL/min ,传感器选用 PID 气体传感器。通过对以上 7 中物质的分离得到分离峰图如图 6 所示。分离的保留时间为:硫化氢为 32 s,甲硫醚为 63 s,苯为 144 s,二甲基二硫醚为 227 s,甲苯为 280 s,乙苯为 626 s,苯乙烯为

753 s,全部分离过程在 15 min 内完成,大部分物质完全分离,基本达到分离效果。在分离过程中,通过计算得到硫化氢的理论塔板数为 354,甲硫醚的理论塔板数为 610,苯的理论塔板数为 1 794,二甲基二硫醚的理论塔板数为 2 854,甲苯的理论塔板数为 4 343,乙苯的理论塔板数为 2 774,苯乙烯的理论塔板数为 3 063。



1—硫化氢;2—甲硫醚;3—苯;4—二甲基二硫醚;
5—甲苯;6—乙苯;7—苯乙烯

图 6 含硫化物恶臭混合气体分离峰图

根据检测结果进行计算,硫化氢与甲硫醚的分离度 $R=2.6$,苯与甲硫醚的分离度 $R=5.9$,二甲基二硫醚与甲苯的分离度 $R=3.12$,对乙苯与苯乙烯的分离度为 3.0。当 $R=1.5$ 时,分离度可以达到 99.7%,即视为完全分离^[10,14]。从出峰顺序图与计算结果可以观察到,每 2 种物质基本上完全分离^[15]。并且分析时间在 15 min 以内,且峰形与分离效果良好。

3 结论

系统整体实现了对含硫恶臭混合气体的快速分离检测,将微型气相色谱柱与 PID 传感器相结合,达到了快速精确分离检测的效果。利用自制的管式富集器对气体进行预浓缩处理,采用常温吸附、短时间高温脱附,大大提高了检测限。针对 2 类恶臭气体 7 种混合物进行了良好的分离检测,其中苯的检测限可以到达 20×10^{-9} ,甲硫醚的检测限可以达到 100×10^{-9} 。根据不同的物质有针对性的改变固定相的选择,并根据进样系统的进样时间来控制吸附脱附过程,还可以对检测性能达到更高的精度要求。微型气相色谱柱可以广泛地应用于恶臭气体的检测当中。

参考文献

- [1] Moolla Raeesa, Curtis Christopher J, Knight Jasper. Assessment of occupational exposure to BTEX compounds at a bus diesel-refueling bay: A case study in Johannesburg, South Africa[J]. Science of the Total Environment, 2015, 537: 51–57.

纹半尺寸 a_0 就处于临界裂纹扩展,但试压时间较短,当裂纹由 a_0 扩展到 a_1 时,此时管材尚未断裂就泄压了,使管材裂纹变成 a_1 ,当管道在运行压力产生的环向应力达到 σ_0 时,则钢管裂纹 a_1 正处于临界扩展状态,运行时间较长后,会使裂纹扩展到失稳而断裂。如果降低运行压力,使环向应力小于 σ_0 ,管材也不会断裂,但输量不满足设计要求。因此,从安全角度考虑,过高的试验应力不一定能将所有存在裂纹缺陷的管子淘汰掉,有时可能造成安全隐患。因此我国标准与美国标准及 ISO13623 均只采用了强度试验压力为 1.25 倍设计压力(输气管道按地区等级选用),将此倍数乘以设计系数,就会得出强度试压时,钢管环向应力 $\leq 0.9\sigma_s$ 。

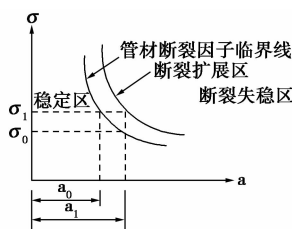


图 1 管材应力断裂曲线

试压介质常采用水或空气,由于空气在试验压力下是可压缩得,一旦发生爆管,事故后果严重,故往往推荐采用无腐蚀性水作为试压介质较为安全。对一、二级地区的输气管道,美国 ASME 标准 B31.8 规定可用空气试压,如一级地区管道最大操作压力产生的环向应力 $\leq 0.72\sigma_s$ 时,强度试验压力为最大操作压力的 1.25 倍。但在三、四级地区采用空气试

压只在下列条件下可行:①管子埋深处温度为 0°C 或更低,或者完成试压前降至 0°C ;②符合试压要求的水质与水量不满足试压条件;③对于三级地区试压时的最高环向应力小于 $0.5\sigma_s$,四级地区试压时的最高环向应力小于 $0.4\sigma_s$;④管道的最大操作压力不得超过现场最大试验压力的 80%;⑤所试压的是新管,且管材焊缝系数为 1.0。由此可见,我国目前设计的输气管道,为安全起见,多采用水介质试压。

试压环境除了上述埋地温度环境与供水环境外,尚应考虑试压时周边安全环境、管道所在地因新的发展规划造成地区等级改变。对试压时的安全环境,一般采用一定范围的封闭管理,试压操作人员设置安全操作坑。对于输气管道地区等级的改变,设计人员应重新核算已埋管道是否满足新地区等级的要求。若满足要求,可提出新的试压要求供施工方做新的试压方案;若不满足要求,可考虑在降低最大操作压力条件下的输量有无变更,以满足标准要求,或者是换管试压。另外,山区采用无腐蚀性水试压,由于高差过大使得静水压力在高点与低点相差很大,要同时满足输气管道的高、低点强度试压要求,会使管道分段过多过短,既影响管道施工进度,也使管道对死口过多,不利安全。为此,建议低点的强度试压不超过 95% 的屈服极限,高点按标准规定的强度试验压力,以此高、低点的试验压力差来划分试压管段。西气东输管道工程的山区试压按上述方法试压,并顺利实施,经过 10 余年的运行,证明可行、安全。

(上接第 185 页)

- [2] 安谧,曹青,马晨菲,等.全二维气相色谱在重馏分油分析中的应用[J].现代化工,2015,35(2):172-175.
- [3] 林海,关剑锋,毛容妹,等.全二维气相色谱法测定柴油和生物柴油混合燃料中 7 种脂肪酸甲酯含量[J].现代化工,2016,36(2):188-189.
- [4] Nasreddine Rouba, Person Vicent, Serra Christophe A. Sensors and actuators[J]. B-Chemical, 2016, 224:159-169
- [5] 陈慧,戴晖.空气中苯系物的 GC-MS/SIM 定量分析方法研究[J].理化检测-化学分册,2003,39:212-218.
- [6] 路鹏,吴世新,戴志锋,等.基于电子鼻和 GIS 的大型生活垃圾堆肥厂恶臭污染源测定[J].农业工程学报,2014,30(9):235-232.
- [7] 杜耀,方圆,沈东升,等.填埋场中硫化氢恶臭污染防治技术研究进展[J].农业工程学报,2015,31(1)269-275.

- [8] 李臆,杜晓松,高超,等.具有快速分离效果多道微型气相色谱柱[J].分析实验室,2014,33:493-496.
- [9] 李俊成,张思祥,王晓辰,等.基于微型气相色谱柱技术的快速检测系统[J].分析实验室,2016(6):726-730.
- [10] 孙建海,崔大付,蔡浩原,等.基于微机电系统技术高性能气相色谱柱的制备[J].分析化学,2010,(2):293-295.
- [11] 傅若农.色谱分析理论[M].北京:化学工业出版社,2000:117.
- [12] 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, 36:1537-1544.
- [13] Reza Ghodssi, Pinyen Lin, 黄庆安. MEMS 材料与工艺手册[M].湖南:东南大学出版社,2014:691.
- [14] 刘国詮,余兆楼.色谱柱技术[M].北京:化学工业出版社,2006:15.
- [15] 傅若农.色谱分析理论[M].北京:化学工业出版社,2000:117. ■