

环境空气 TVOC 在线监测系统的研究与开发

张华杰¹, 陈海永¹, 兰淑静², 武传伟¹, 王 栋¹, 侯贤祥¹, 王海超¹

(1. 汉威科技集团股份有限公司, 郑州 450001; 2. 信息工程大学基础部, 郑州 450001)

摘要: 为了解决传统设备对环境空气 TVOC 含量进行检测时存在灵敏度低、检测线高的问题, 设计了一款适用于现场快速分析、无需人员在环境现场的环境空气 TVOC 在线实时监测及预警系统; 该系统采用热解吸和 PID 传感器相结合的技术实现了对环境空气 TVOC 含量的痕量检测; 实际测试结果表明, 该系统具有低至 1 ppb 的检测线, 示值误差小于 5%, 重复性小于 3%, 稳定性良好, 达到了预期的设计要求。

关键词: TVOC; 痕量检测; 热解吸技术; PID

Research and Development of The Environmental Air TVOC Online Monitoring Device

Zhang Huajie¹, Chen Haiyong¹, Lan Shujing², Wu Chuanwei¹, Wang Dong¹, Hou Xianxiang¹, Wang Haichao¹

(1. Hanwei Electronics Group Corporation, Zhengzhou 450001, China;

2. Information Engineering University Basic Department, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to solve the problem of low sensitivity and high detection line in the detection of ambient air TVOC content by traditional equipment, an online real-time monitoring and warning system for ambient air TVOC that is suitable for rapid field analysis and does not require personnel to be on the scene is designed. The system uses thermal desorption and PID sensor to realize trace detection of ambient air TVOC content. The actual test results show that the system has detection lines as low as 1 ppb, with an indication error of less than 5%, repeatability of less than 3%, and good stability, which meets the expected design requirements.

Keywords: TVOC; trace detection; Thermal desorption technology; PID

0 引言

VOC 是指除了一氧化碳, 二氧化碳, 碳酸, 金属碳化物, 碳酸盐以及碳酸铵外, 任何参与大气中光化学反应的含碳化合物^[2]。TVOC 是挥发性有机物 (VOC) 的总体构成, 是指室温下饱和蒸气压超过 133.32 Pa 的有机物, 其沸点范围是 50~250 °C, 常温下以蒸发的形式存在于空气中, 具有刺激性或特殊的气味性, 会影响皮肤和黏膜, 对人体产生急性损害^[7]。世界卫生组织、美国国家科学院等机构一直强调 TVOC 是一类重要的空气污染物。环境空气中的 TVOC 不仅能直接对人体健康造成危害^[1], 还会相互作用, 引起光化学污染, 对人体健康和环境的不良影响已受到人们的普遍关注^[2]。

目前检测环境空气中的 TVOC 通常采用气相色谱法, 但也有采用傅里叶变换红外光谱法、荧光光谱法、离子色谱法和反射干涉光谱法等^[10]。最为常见的是实验室检测方法, 用以 Tenax-TA 作为吸附剂的 VOC 吸附管收集一定体积的空气样品, 拿回实验室进行解析处理, 然后采用气相色谱或质谱仪器等进行检测分析^[7]。此方法检测过程复杂、专业性要求和检测成本比较高, 也不适合突发情

况下的快速检测。

市场对用于现场分析测量环境空气中 TVOC 含量的需求越来越多, 而环境空气中的 TVOC 含量处于痕量级, 市场上现有监测 TVOC 含量的传统设备大多是采用传感器技术的方式实现, 但由于受限于传感器的灵敏度和检测限, 导致其未能实现商品化、产品化, 另外其使用环境也不适用于现场快速分析测量。而本文提出的利用热解吸技术进行 TVOC 含量的在线痕量检测, 不仅灵敏度高, 检测线低, 而且成本比较低, 具有很大的实际推广价值, 可大面积应用于大气污染监测、工业废气监测以及对居民居住环境的监测。

1 系统结构及原理

本文针对环境空气中 TVOC 含量的痕量检测提供了一套新型的全自动在线监测技术方案——环境空气 TVOC 在线监测系统, 该系统每隔固定时间间隔通过无线网络向服务器上传检测到的 TVOC 含量, 服务器根据设置的 TVOC 含量上限阈值自动判断 TVOC 含量是否超标, 一旦超标就会通过发短信的形式通知相关责任人, 可及时避免由于 TVOC 含量超标导致的人员伤亡。

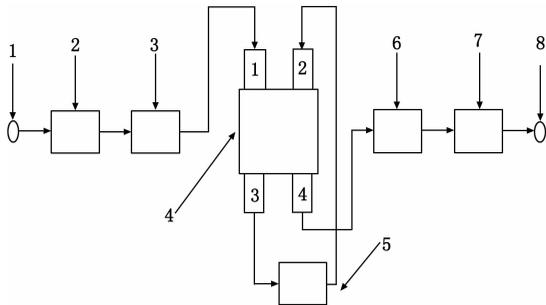
1.1 系统结构

环境空气 TVOC 在线监测系统的系统气路结构设计示意图如图 1 所示, 主要由样品进样口、精密过滤器、采样泵、电磁四通阀、热解吸管、PID 传感器、流量传感器和样

收稿日期: 2019-08-09; 修回日期: 2019-09-16。

作者简介: 张华杰(1988-), 工程师, 硕士, 主要从事气体检测、嵌入式系统应用方向的研究。

气排空口等组成, 具有气路结构简单、无需额外提供载气, 环境空气即可作为载气等特点。



1 样品进样口; 2 精密过滤器; 3 采样泵; 4 电磁四通阀; 5 热解吸管; 6 PID 传感器; 7 流量传感器; 8 样气排空口。

图 1 系统气路结构设计示意图

精密过滤器具有对样品气进行预处理功能, 主要用于过滤环境空气和待测气体中的颗粒灰尘和水汽, 以防小颗粒物或水汽进入到气路中影响热解吸管性能, 降低相关部件的寿命。

电磁四通阀主要是实现基线采集和样气采集, 富集和进样等气路的切换。样品气采样采用泵吸式原理, 采样泵为派克汉尼汾公司的 4.5 V 隔膜式低噪音空气泵, 和流量传感器共同控制样品气的精确进样。

1.2 系统原理

PID 传感器由紫外灯光源和离子化室组成。紫外灯光源能够发射具有一定能量(通常用 9.5、10.0、10.2、10.9 和 11.7 eV)的光子, 通过离子化室直接照射在被测物质蒸汽分子上时, 分子吸收能量高于其电离能的光子, 就会发生光离子化作用^[11], 通过检测被电离物质的电流大小, 即可知道被测物质在空气中的含量^[8-9]。

热解吸管是一种填充有特定吸附剂的采样管, 在具体使用时一般分为吸附和热解吸两个过程。吸附过程是用采样泵吸入样品气通过该采样管时, 被测定的某些挥发性物质就会被热解吸管内填充的吸附剂选择性的吸附, 从而达到富集气体样品中目标物的目的^[3]; 热解吸过程就是将吸附了待检测物质的采样管加热, 使被吸附的物质解吸出来^[3], 并由载气将目标物带出热解吸管的过程。

2 系统硬件设计

该环境空气 TVOC 在线检测装置主要由电源模块、主控模块、自动采样及气路切换模块(气体采集模块、气体信号检测模块)、温控模块、数据传输模块和人机交互模块等组成, 其系统硬件原理框图如图 2 所示。

2.1 加热电路

加热模块采用可控硅过零调功的方式, 过零调功方式就是通过给定的时间内改变加在负载上的交流正弦波个数来调节功率的一种控制方法。由于可控硅是在电压(电流)过零时触发导通的, 导通时的波形是完整的正弦波或半波^[12], 所以说不仅不产生高次谐波, 其负载浪涌电流和电流变化率也都很小, 而且不影响电网电压, 不干扰通讯

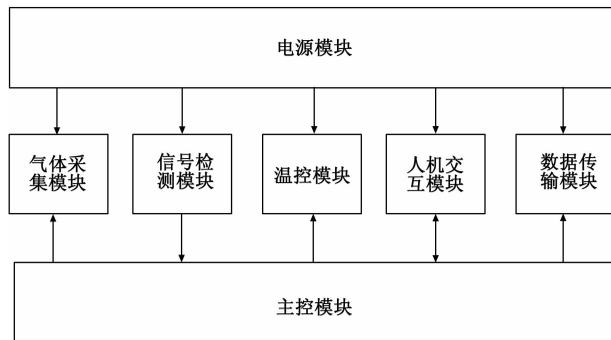


图 2 系统硬件原理框图

设备。另外采用了触发电流仅为 5 mA 的过零双向可控硅型光耦 MOC3063, 集光电隔离、过零检测、过零触发等功能于一身, 避免了输入输出通道同时控制双向可控硅触发的缺陷, 简化了输出通道隔离驱动电路的设计。

设计的加热电路如图 3 所示, 其工作原理是: 主控器件 STM32F407 根据用户设置的情况控制 I/O 口输出高低电平, 当在 I/O 口输出低电平时, 使光电隔离器件 MOC3063 导通, 同时触发双向可控硅导通, 进而对相关部件进行加热; 当在 I/O 口输出高电平时, 使光电隔离器件 MOC3063 截止, 进而关闭双向可控硅, 即可实现停止加热功能。

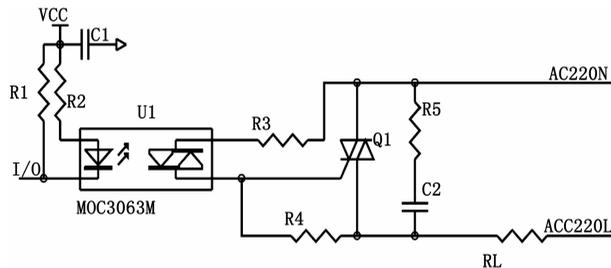


图 3 加热电路

2.2 温度检测电路

温控控制包含三路温度控制, 一路用于控制热解吸管的温度, 一路用于控制电磁四通阀的温度, 最后一路用于控制管线的温度。温控模块主要包括热解吸管、阀、管线加热模块和热解吸管、阀、管线温度检测模块。设计的温度检测电路如图 4 所示。

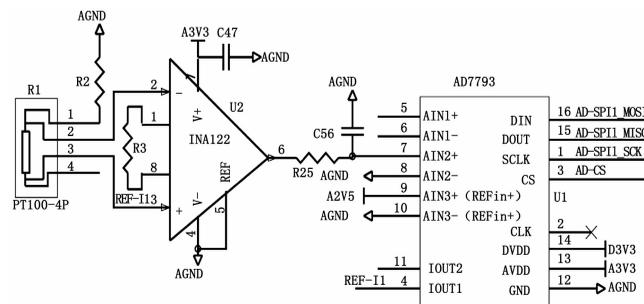


图 4 温度采集电路

温度检测模块采用三线制 PT100 铂电阻将温度信号转换为电压信号, 使用精密仪用放大器 AD620 进行信号放大, 选用了采用 $\Sigma-\Delta$ 调制技术的 24 位多通道 AD7793 器件实

现模数转换。AD7793 器件集成有高精度恒流源、滤波器等, 具有自校准、系统校准功能, 可以消除零点、满量程误差及温度漂移的影响^[4]。为了防止 PT100 由于自发热而影响测量精度, 所以激励电流源通常选为数百微安, 在此设定为 210 微安, 最终温控精度达到正负 0.1 °C。

其工作原理是: 采用恒流源对 PT100 铂电阻施加恒流电流, PT100 两端的差分信号经仪用放大器 INA122 放大滤波后, 直接输入 A/D 转换器 AD7793 中。

2.3 自动采样电路

自动采样及气路切换模块主要包括气体采集模块、气体信号检测模块和气路控制模块等。气路控制模块主要是通过控制电磁四通阀的开启和关闭实现气路的切换。气体采集模块主要是通过控制采样泵的开启时间和采集流量传感器的流量值实现样品气的精确采样。气体信号检测模块主要是通过 PID 传感器将环境空气的 TVOC 浓度值转换为电压值, 然后由采用 $\Sigma-\Delta$ 调制技术的 24 位多通道 AD7793 器件进行模数转换达到对气体信号进行检测的功能。

开启制冷模块使其降温到设定值, 控制电磁四通阀使其处于样品气采样状态, 样品气在采样泵的抽取下, 进入到热解吸管中, 然后通过流量传感器和 PID 传感器后排出, 可通过采集样品气路流量传感器的流量值和设定采样泵的开启时间来精确控制样品气的采样量; 开启加热模块使其快速升温到设定值, 控制电磁四通阀使其处于进样状态, 在高温条件下, 通过外界空气作为载气将热解吸管中的待测挥发性组分带入到 PID 传感器中, 进而通过峰行算法计算出 TVOC 的含量。

设计的阀泵控制电路如图 5 所示, 其工作原理是: 主控器件响应用户的参数设置和操作, 在 I/O 口输出一个高电平, 使光耦 LTV816 不导通, 光耦输出高电平使 Q1 导通和 MOS 管 IRF640 导通, 阀或泵就启动工作; 在 I/O 口输出一个低电平, 使光耦导通, 光耦输出低电平使 Q2 导通, MOS 管 IRF640 截止, 阀或泵停止工作。

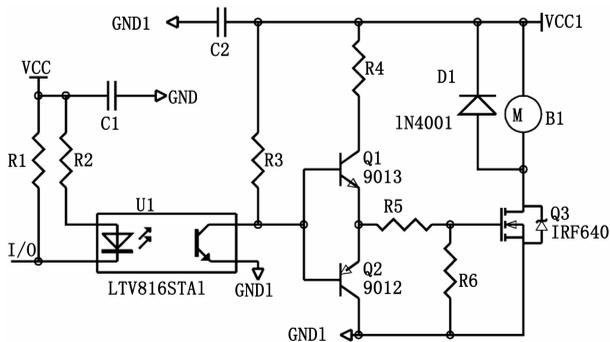


图 5 阀泵控制电路

3 系统软件设计

该环境空气 TVOC 在线监测系统的嵌入式软件采用 FreeRtos 操作系统进行设计^[5], 其系统工作流程如图 6 所示。

即是: 开机上电后, 首先进行泵、阀、ADC、GPIO 口

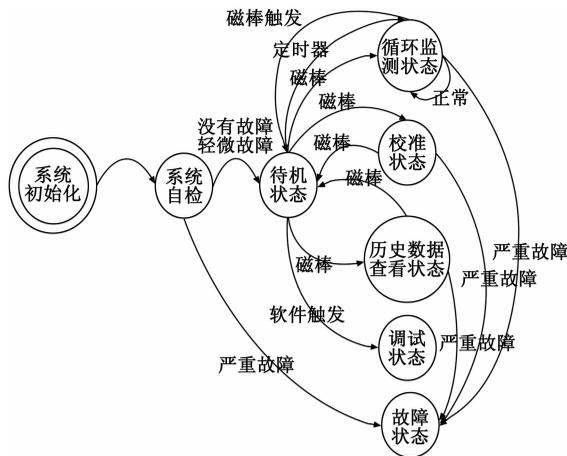


图 6 系统工作流程图

等外设的系统初始化工作, 其次是设备自检工作 (设备供电电压自检、流量传感器自检等), 自检通过后进入到待机状态, 然后可通过面板上的两个磁棒结合显示屏的提示信息选择进入循环监测状态、校准状态或历史数据查看状态。由于该环境空气 TVOC 在线监测系统是在线式设备, 所以如果在待机界面超过 60 秒没有操作, 则会自动进入循环监测状态。调试状态是针对开发人员进行设计的, 进行入调试状态后可手工设置 PID 参数等信息。

该环境空气 TVOC 在线监测系统由于有循环监测状态、校准状态、历史数据查看状态等多个状态, 这里就以循环监测流程图进行说明一下, 其他状态的流程图就不再详细阐述。设计的循环监测流程图如图 7 所示。

循环检测流程的主要工作过程如下:

1) 富集: 采样泵 3、电磁四通阀 4 和流量传感器 7 上电, 样品气由样品进样口 1 进入, 经精密过滤器 2 将气体中的颗粒和水分去除, 得到洁净的空气或者样品气。再由采样泵 3 吸入样品气依次通过电磁四通阀 4 (1 和 3 通、2 和 4 通)、热解吸管 5、PID 传感器 6、流量传感器 7 和样气排空口 8 后排空, 此时环境空气中的待测挥发性有机物 (TVOC) 就会被热解吸管吸附。通过控制采样泵的开启时间和采集流量传感器的流量值可实现样品气的精确采集。

2) 加热: 电磁四通阀 4 断电 (1 和 4 通、2 和 3 通), 采样泵 3 上电、PID 传感器 6 上电、流量传感器 7 上电, 开启热解吸管、阀和管线的加热模块使其快速升温并稳定到设定值。

3) 解吸: 采样泵 3、电磁四通阀 4、PID 传感器 6 和流量传感器 7 上电, 采样泵 3 通过样品气进样口 1 抽取外界环境空气, 经精密过滤器 2 处理后作为载气依次通过电磁四通阀 4 (1 和 3 通、2 和 4 通)、热解吸管 5、PID 传感器 6、流量传感器 7 和样气排空口 8 后排空, 吸附了挥发性有机物的解析管由于快速加热, 在高温下被吸附的物质快速解吸出来, 并由环境空气作为载气带入 PID 传感器气室中进行检测, 通过峰行算法计算出 TVOC 的含量。

4) 制冷: 采样泵 3、电磁四通阀 4、PID 传感器 6 和流

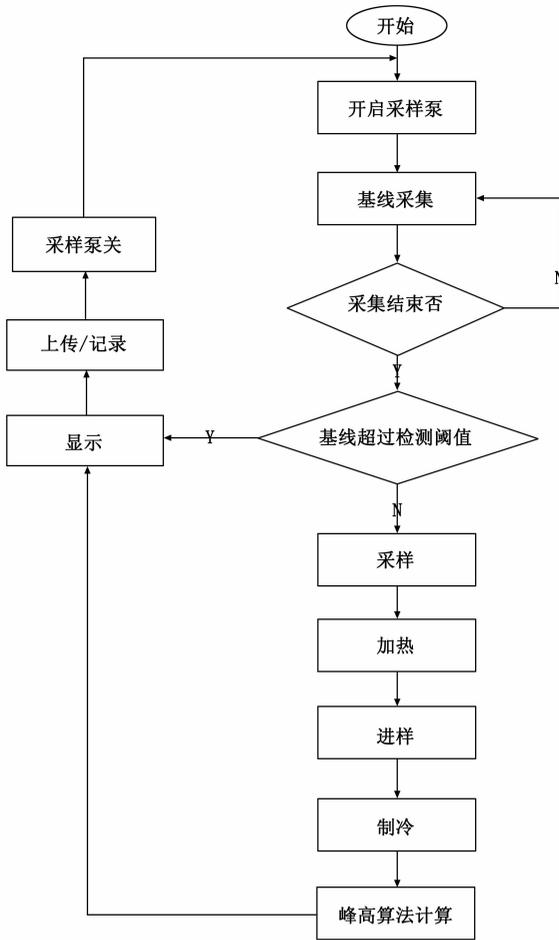


图 7 循环监测流程图

量传感器 7 断电，开启热解吸管、阀和管线的制冷模块使其快速降温到设定值。

4 系统测试及结果分析

4.1 系统测试

为了验证整套系统设计的准确性，依次通入气体浓度为满量程的 20%、50% 和 80% 的标准气体^[6]，这里采用的标气浓度是 40.1 ppm。记录相关浓度标准气体通入该系统后的稳定显示值，每个标准气体浓度连续测量 3 次。记录的准确性测试数据如表 1 所示。

表 1 准确性测试数据表

标气浓度/ ppm	进样次数	1#示值/ ppm	2#示值/ ppm	3#示值/ ppm
8.02	1	8.38	8.05	8.20
8.02	2	8.50	8.11	8.23
8.02	3	8.56	8.14	8.25
20.05	1	19.91	20.19	20.66
20.05	2	19.74	20.03	29.52
20.05	3	19.68	19.99	20.45
32.08	1	31.37	32.18	31.60
32.08	2	31.01	31.86	31.21
32.08	3	31.21	32.03	31.51

为了验证整套系统设计的重复性，在正常工作条件下，通入满量程 20% 的标准气体，连续测试 6 次，记录的重复性测试数据如表 2 所示。

表 2 重复性测试数据表

标气浓度/ ppm	进样次数	1#示值/ ppm	2#示值/ ppm	3#示值/ ppm
8.02	1	7.96	7.88	7.99
8.02	2	8.05	7.92	8.13
8.02	3	8.25	7.99	8.17
8.02	4	8.38	8.05	8.20
8.02	5	8.50	8.11	8.23
8.02	6	8.56	8.14	8.25

为了验证整套系统设计的稳定性，将该系统放置于高低温试验箱内，使其处于正常工作状态，以不大于 1 °C/min 的升温或降温速率使高低温试验箱升温到 50 °C 或降温到 -20 °C，稳定 2 小时后观察记录该系统运行状态，试验结束后以不大于 1 °C/min 的变化速率至室温状态，恢复 2 小时后通入 20% 的标气进行性能指标测试，记录的稳定性测试数据如表 3 所示。

表 3 高低温试验数据表

标气浓度/ppm	测试温度/°C	示值/ppm
8.02	30	8.25
8.02	-20	8.36
8.02	50	8.01

为了验证整套系统设计的检测线，在正常工作条件下，分别通入 14 ppb、20 ppb 和 56 ppb 的标准气体，连续测试 4 次，记录的检测线测试数据如表 4 所示。

表 4 检测线测试数据表

标气浓度/ppb	进样次数	示值/ppb	误差/%
14.0	1	14.8	0.8
14.0	2	14.4	0.4
14.0	3	13.7	-0.3
14.0	4	13.2	-0.8
20.0	1	20.3	0.3
20.0	2	19.5	-0.5
20.0	3	20.8	0.8
20.0	4	19.8	-0.2
56.0	1	55.9	-0.1
56.0	2	56.4	0.4
56.0	3	56.9	0.9
56.0	4	55.7	-0.3

4.2 结果分析

由于该系统涉及的性能指标比较多，在此只列举了准确性、重复性、稳定性和检测线的测试数据表，根据表 1、表 2、表 3 和表 4 的记录数据分别对其进行了结果分析，分析结果如表 5 所示。