

基于红外传感器的核电安全壳内挥发性有机物安全浓度的监测方法

李剑波¹, 杨鸿辉², 翁文庆¹, 石博方², 姬亚军³, 胡程镇¹, 延卫²

(1. 中广核研究院有限公司, 518000, 广东深圳; 2. 西安交通大学环境科学与工程系, 710049, 西安;
3. 信阳师范学院地理科学学院, 464000, 河南信阳)

摘要: 针对现有红外传感器对各种挥发性有机化合物响应系数不同, 导致难以对特定空间的挥发性有机化合物的气相浓度进行定量监测的难题, 通过构建在线测试系统, 用气相色谱仪测定结果对红外传感器测试数据进行校正, 以获得挥发性有机化合物在传感器上的响应系数, 用于校正传感器对特定有机物的定量监测值。分别利用气相色谱和红外传感器同时在线测试了核电安全壳检修期间主要的乙醇、异丙醇、正丁醇、甲苯、二甲苯和十一烷6种挥发性有机物的气相浓度, 并使用气相色谱测定值与传感器测定值进行计算, 获得了各挥发性有机物的红外传感器校正系数, 所得校正系数在不同的浓度下对同一物质恒定。在应用中, 将相应有机化合物的校正系数乘以红外传感器测试值即可得到该有机化合物在气相中的真实浓度值, 同时根据各挥发性有机化合物的爆炸下限值, 得出红外传感器监测的密闭空间内挥发性有机物安全浓度的监测范围。

关键词: 挥发性有机物; 浓度检测; 红外传感器; 核电安全壳

中图分类号: X132 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202102020 **文章编号:** 0253-987X(2021)02-0166-06



OSID 码

Concentration Monitoring Method with Infrared Sensor for Determining Safe Concentration of Main VOCs in Nuclear Containment

LI Jianbo¹, YANG Honghui², WENG Wenqing¹, SHI Bofang²,
JI Yajun³, HU Chengzhen¹, YAN Wei²

(1. China Nuclear Power Technology Research Institute Co. Ltd., Shenzhen, Guangdong 518000, China;
2. Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. School of Geographic Sciences, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan 464000, China)

Abstract: It is difficult to monitor the concentrations of volatile organic compounds (VOCs) quantitatively since the response coefficients of VOCs on the infrared sensor are different due to their molecular structures. To solve this issue, an online testing system based on gas chromatography (GC) and infrared sensor is constructed to determine the concentrations of some specific volatile organic compounds in a container. In the online testing system, the correction coefficients of the infrared sensors towards the specific compounds used in the nuclear containment during maintenance, including ethanol, isopropanol, *n*-butyl alcohol, toluene, xylol and *n*-undecane, are calculated based on the data obtained on GC and infrared sensor, and the correction coefficients maintain stable in different concentrations. The correction coefficients can be used to correct the data obtained from the infrared sensors. Six main VOCs in the nuclear

containment during maintenance are tested with this system, and the correction coefficients of the six VOCs are obtained based on the data from GC and infrared sensor. The concentration of relative chemical can be obtained through multiplying the infrared sensor datum by the correction coefficient. Furthermore, according to the lower explosive limits of VOCs, the VOCs monitoring method in confined space based on infrared sensor is then established.

Keywords: volatile organic compounds; concentration monitoring; infrared sensor; nuclear containment

挥发性有机物(VOCs)是常见的大气污染物^[1-2]。VOCs 来源广泛,如化工、油漆干燥和运输、炼油厂、汽车制造、溶剂、管道泄漏等^[3-6]。VOCs 在室内聚集危害人体健康^[7-8],并存在火灾爆炸风险^[9-10]。实时监测 VOCs 的浓度是对其进行有效治理的基础。

当前 VOCs 浓度的监测方法有多种^[11],主要包括气相色谱法^[12-13]、光声光谱法^[14]、气体传感器^[15]法等。气相色谱法是目前最为常见的方法之一,利用物质的沸点、极性和吸附性质的差异来实现混合物的分离,然后通过检测器将样品信息转换为电信号,而电信号大小与被测组分的浓度或者量成正比,从而实现不同有机物的定量测定过程^[16]。气相色谱法具有分析灵敏度高的优点^[16],对于不同的有机物都能实现精确的定量,但该法需经过取样、送样、测样等过程,耗时较长,且仪器设备成本高,维护条件苛刻,通常只能在实验室内完成,不具备普适性^[17]。光声光谱法是近年发展起来的一种新型技术,其基于光声效应,通过检测待测物质吸收光能而产生的声信号及转化为声压形式的能量,实现对气体的定性和定量^[14,18]。光声光谱法具有极高的检测灵敏度和选择性,且样品无需预处理即可进行测定,但过高的技术成本限制了其对 VOCs 浓度的在线监测。因此,采用简单便携、低成本的气体检测设备是未来的发展趋势^[15]。

气体传感器作为一种成本相对较低和便携的检测装置,能够将气体浓度转化为电信号,实现 VOCs 浓度的定量测定和数据传输,在 VOCs 浓度监测方面具有良好的应用前景。气体传感器种类繁多,其中红外传感器通过分析红外光经过样品腔之后光强的变化来检测气体浓度,具有稳定性好、耐高压、寿命长、成本低等显著优点。但是,红外传感器不具备气相色谱和光声光谱法的精确性,表现为对不同的污染物而言,传感器的响应系数会有所差别,造成测定结果与真实值之间出现偏差,影响结果的可靠性。

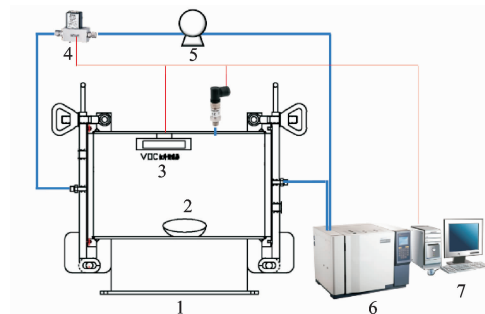
为解决红外传感器测定不同 VOCs 浓度时存在误差的问题,本文引入可精确测定 VOCs 浓度的

气相色谱仪,设计搭建了一套密闭空间内有机化学品挥发浓度在线测试系统。以核电安全壳检修期间所使用的醇类和烃类有机化合物为测定对象^[19],测定传感器对不同有机物的响应情况。以气相色谱仪测定结果作为参考值,计算其校正系数,以校正红外传感器的测定结果,从而减小使用时所产生的误差,标示特定空间内的红外传感器监测数据的安全范围。以此为基础,分析了将其作为核电安全壳检修期间 VOCs 浓度监测方法的可行性。

1 测试系统与方法

1.1 挥发性有机物浓度测试系统

如图1所示,测试系统由3部分组成:①密闭腔体。主体为密封性良好的不锈钢腔体,外表面缠绕加热带(温度调节范围为0~100℃,精度为±1℃),腔体两侧开小孔,一端接气相色谱仪进气口(为腔体出气端口),一端接气相色谱仪出气口(为腔体进气端口),形成密封的循环系统。为保证气体有效地循环和浓度的均一性,气相进口端前部采用气体泵和质量流量计控制气体以恒定流速循环。将化学样品置于挥发皿中,在腔体中挥发并形成一定浓度的有机物气体,作为密闭空间的监测对象。②VOC 红外传感器。将红外传感器置于腔体内部靠近气体出口,进行挥发性有机物浓度的实时测定。③气相色谱仪。采用六通阀自动进样的方式,实时在线自动测定挥发性有机物的浓度,可获得不同的温度、气体



1—不锈钢腔体; 2—挥发皿; 3—红外传感器; 4—质量流量计; 5—气体泵; 6—气相色谱仪; 7—计算机。

图1 挥发性有机物浓度测试系统

循环速度、气压等条件下红外传感器对挥发性有机物的校正系数。

1.2 测试方法及系统的运行方法

1.2.1 气相色谱测定方法 气相色谱仪(GC,安捷伦 7890B)配备氢火焰离子化检测器(FID),色谱柱为 HP-5 ms 毛细管柱,进样方式为自动六通阀进样,分流比为 50:1,阀的定量环体积为 250 μL 。运行条件为:以氦气为载气,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 初始温度下保持 2 min,以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 150 $^{\circ}\text{C}$,再以 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 降温至 60 $^{\circ}\text{C}$ 后运行 5 min,共计 29.5 min。进样准备时间为 0.5 min,每次测试共计 30 min,其中进样口温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 红外传感器运行方法 红外传感器(LARK-1HR i-C₄H₈,苏州诺联芯)采用高纯氮气进行校零,可在计算机端进行数据采集。数据采集过程中,将采样间隔设置为 30 s,软件将定期自动读取数据并显示,待测试结束后保存即可。测样前,提前开启红外传感器,使得传感器示数稳定,同时测试腔体内 VOCs 浓度作为校正空白。

1.2.3 系统运行方法 以醇类和烃类有机物为对象,分别以红外传感器及气相色谱测试其在密闭空间内的浓度。其中,醇类有机物选取乙醇、异丙醇和正丁醇为研究目标,烃类有机物以甲苯、二甲苯和正十一烷为目标。此 6 种有机物均为核电安全壳检修期间的主要 VOCs^[19]。实验中,分别将每个样品单独进行测定和研究,且测定之前,采用氮气对测试系统进行冲洗,以去除其他气体的残留。

系统运行时,首先设置加热带温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,等待腔体温度稳定;接着开启红外传感器并运行 30 min 以上;然后在挥发皿(直径为 65 mm,表面积为 33.2 cm^2)中加入 5 mL 液体样品并放置于密封腔内,控制气流为 500 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,并运行气相色谱仪。气相色谱测定时间根据组分有所区别,测定结果与色谱测定启动时的红外传感器数据进行匹配。

1.3 测试数据的处理和分析方法

1.3.1 气相色谱数据处理 通过配制不同浓度的待测样品标准液并进行测试,进样量(V_1)为 1 μL ,分流比为 50:1,其余色谱条件与 1.2 节所述相同。通过测试,可得不同样品的质量浓度与峰面积的关系,通过线性拟合可得样品浓度与峰面积的方程式,如表 1 所示。

将所得样品峰面积带入标准曲线方程中,计算得到相应进样的样品进样量,并根据已知的进样体积(V_2 , 250 μL)和摩尔质量,可以计算得到气体进

样中待测物的质量浓度如下

表 1 气相色谱仪测定样品标准曲线

有机物	方程	样品浓度范围/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性相关度 R^2
乙醇	$c_s = 8.312 \times 10^7 S$	~40.0	0.999 8
异丙醇	$c_s = 7703 \times 10^7 S$	~32.0	0.999 9
正丁醇	$c_s = 4887 \times 10^7 S$	~16.0	0.999 9
甲苯	$c_s = 3272 \times 10^7 S$	~16.0	0.999 9
二甲苯	$c_s = 3375 \times 10^7 S$	~18.0	0.999 9
正十一烷	$c_s = 3630 \times 10^7 S$	~10.0	0.999 9

注: S 为色谱图峰面积; c_s 为样品质量浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$c_m = c_s V_1 / V_2 \times 10^9 \tag{1}$$

由于红外传感器测定结果以 10^{-6} 计(为体积分数,表示百万分之一),气相测定结果计量方式与其不同,需要进行换算,换算方程为

$$\varphi = \frac{22.4}{M} c_m \frac{T + 273.15}{273.15} \tag{2}$$

式中: M 为气体相对分子质量; φ 为体积分数; T 为摄氏温度。

1.3.2 校正系数的计算 设气相色谱测定某种气体的体积分数为 φ_{v1} ,红外传感器测定结果为 φ_{v2} ,则该气体的传感器校正系数为

$$k = \varphi_{v1} / \varphi_{v2} \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 测试系统结构及功能

系统中密封腔由抛光 SUS304 不锈钢制成,容积为 26.85 L,两端配备快开门,方便样品放入和取出。密封腔外接气路由快开门中心焊接的卡套螺纹接头进行连接,可形成密闭循环气路。腔体内外数据传输线由密封插头接入,尽量模拟完全密闭的空间环境。经验证,整个系统密封性良好,密封条件下可维持 0.52 MPa 的绝对压力长达 24 h(气压下降小于 5 kPa),且红外传感器在该条件下正常工作。气路管中间接入气体循环泵,驱动气体循环,使得体系中气体浓度均匀,减小红外传感器与气相色谱测定气体浓度的系统误差。系统引入质量流量计控制气体循环泵的流速,确保不同样品间测试条件的一致性。将样品置于密封腔中,在恒温下挥发形成一定浓度的有机气体,通过红外传感器与气相色谱仪的同步测定,得出相应的浓度数值,经过计算得出其校正系数。

2.2 醇类挥发性有机物的测定

醇类化合物是常见的溶剂,比如乙醇、异丙醇、

正丁醇等低级一元饱和醇,极易挥发造成 VOCs 浓度的升高,所以有必要对其校正系数进行测定。测试温度为 40℃、流量为 500 mL·min⁻¹时,红外传感器和气相色谱对 3 个样品的浓度测定结果如图 2 所示。在图 2a 中,气相色谱的测定结果明显高于传感器响应值,说明直接采用红外传感器测定乙醇气体会造成结果偏低,而乙醇浓度逐渐升高并趋于稳定是由乙醇液体的逐渐挥发造成的。乙醇蒸气的浓度升高时校正系数基本保持稳定,均值为 1.495,标准偏差为 0.044,说明在实验浓度范围内传感器对乙醇的响应是稳定的,由此得到的校正系数也是稳

定的。在一定范围和条件下,其不随着浓度的变化而变化,这与红外传感器是通过测定分子中 C—H 伸缩振动红外吸收强度从而实现对 VOCs 进行定量的原理相一致^[21]。

图 2b 异丙醇蒸气浓度测试数据变化规律与乙醇相似,其校正系数均值为 1.341,标准偏差为 0.046;图 2c 正丁醇蒸气体积分数的气相色谱测定结果低于传感器测定值,校正系数均值为 0.810,标准偏差为 0.018。上述结果表明,校正系数与样品种类有关,即使化学品种类相似,校正系数之间也有一定差异,所以采用红外传感器进行有机物蒸气的浓度进行测定时,针对不同种类的 VOCs,应采用相应的校正系数对测定值进行校正。此外,乙醇、异丙醇和正丁醇作为同系物,其校正系数之间具有一定的规律性,即随着分子量的增大,校正系数逐渐降低,可能与分子结构中的 C—H 键数量增加有关。

2.3 烃类挥发性有机物的测定

除了醇类外,甲苯、二甲苯、正十一烷等烃类也是常用的有机溶剂,测定结果如图 3 所示。气相色谱的测定结果均低于红外传感器的测定值,说明直接采用红外传感器测定烃类挥发性有机气体会造成测定结果偏高。甲苯的校正系数均值为 0.795,标准偏差为 0.007;二甲苯的校正系数均值为 0.751,标准偏差为 0.006;正十一烷的校正系数均值为 0.505,标准偏差为 0.013。上述数据同样表明,在红外传感器的测量范围内,校正系数的大小与样品浓度无关,而仅与被测物质的分子结构相关。

2.4 火灾风险监测的可行性评估

核电安全壳作为核电机组运行的重要安全屏障,在密封性检查期间,所使用的有机化学品会逐渐在安全壳内累积,具有一定的安全隐患。本文建立的 VOCs 浓度在线定量测试方法,不仅可以用来校正红外传感器对 VOCs 浓度的测定结果,还可据此评估核电安全壳内 VOCs 测试值的安全性。

上述测定的 6 种有机物为核电安全壳检修期间产生的主要挥发性有机物^[19]。使用测得的校正系数对红外传感器测试结果进行校正,可使传感器测定值更加接近真实的有机物气体浓度。结合各种挥发性有机物的爆炸下限数据^[22],只要以红外传感器测得的数据经过校正系数修正后,其值低于或显著低于爆炸下限时,即可认为当前无因 VOCs 浓度引起的火灾风险。表 2 中统计数据为不同 VOCs 的火灾风险控制参数。根据其爆炸下限及式(3),可获得红外传感器测定值的安全浓度下限,即当红外传感

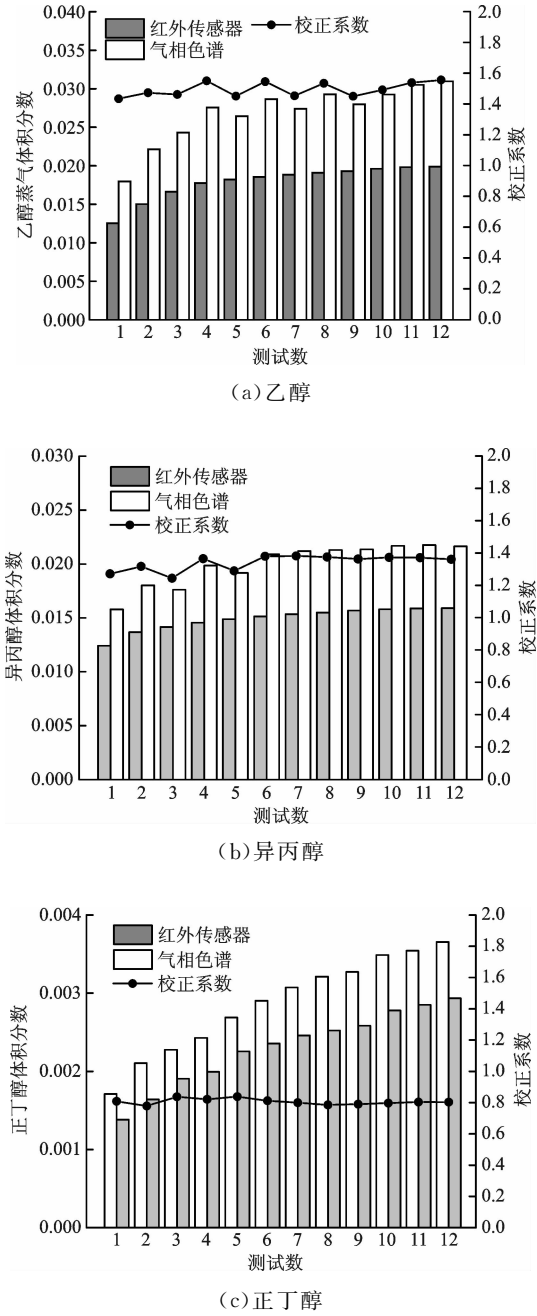


图 2 脂肪醇的红外传感器和气相色谱测定结果对比

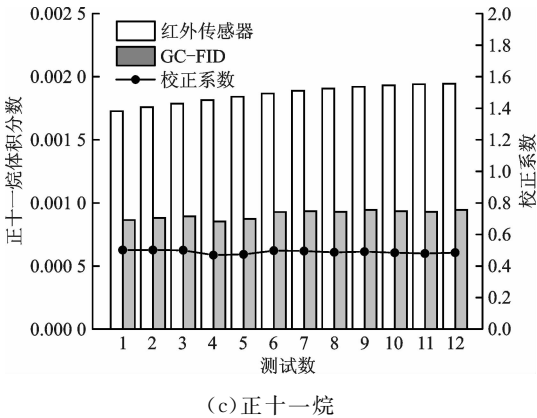
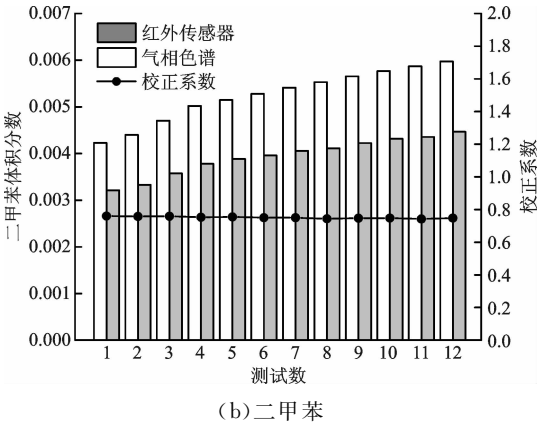
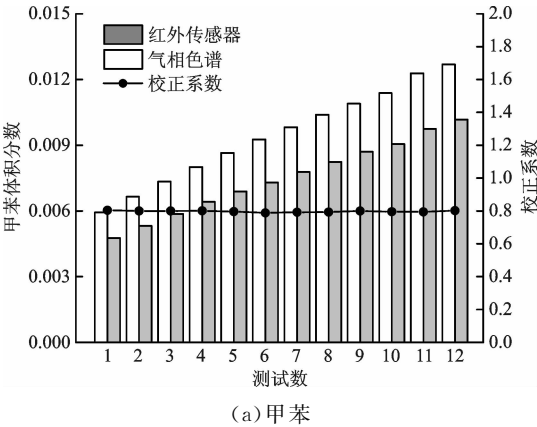


图 3 碳氢化合物的红外传感器和气相色谱测定结果对比及其校正系数

器测定结果低于表 2 中的安全下限,即可认为安全壳内 VOCs 的浓度理论上是安全的。

综上所述,密闭空间内采用红外传感器监测 VOCs 浓度以防范相关火灾风险的方法是可行的。对于实际 VOCs 成分较多的情况,可对其中闪点较低(如低于 60℃)的成分进行逐一测试,获得校正系数,当红外传感器测定值小于最低爆炸下限时,理论上因 VOCs 浓度超标导致的爆炸隐患可以排除。在实际操作中,为提高系统的安全性,可将最低爆炸

下限除安全系数所得的值作为系统的控制参数。

表 2 不同 VOCs 气体的火灾风险控制参数

有机物	闪点 温度 /℃	爆炸下限 (体积分数) /%	校正 系数	传感器响应值 (体积分数) /10 ⁻⁶
乙醇	11	3.39	1.495	22 675
异丙醇	12	2.37	1.341	17 673
正丁醇	35	1.80	0.810	22 222
甲苯	4	1.23	0.795	15 472
二甲苯	30	1.21	0.751	16 112
正十一烷	60	0.78	0.505	15 951

3 结 论

本文建立了一种 VOCs 在线定量测定的方法,测定了乙醇、异丙醇、正丁醇、甲苯、二甲苯、正十一烷等 6 种有机物的校正系数,实现了对红外传感器测定结果的修正。测定结果波动小,准确可靠,还可以通过该方法测定其他样品的校正系数。

所测的 6 种有机物为核电安全壳检修期间使用的主要溶剂,其浓度的累积具有一定的火灾风险。通过对红外传感器的校正,可以将其应用于核电安全壳内 VOCs 浓度的在线监测。结合校正系数与爆炸下限,得出红外传感器的安全浓度监测范围。

参考文献:

[1] KAMAL M S, RAZZAK S A, HOSSAIN M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs): a review [J]. Atmospheric Environment, 2016, 140: 117-134.

[2] KHAN F I, KR GHOSHAL A. Removal of volatile organic compounds from polluted air [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000, 13 (6): 527-545.

[3] DROBEK M, FIGOLI A, SANTORO S, et al. PVDF-MFI mixed matrix membranes as VOCs adsorbents [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 207: 126-133.

[4] LIOTTA L F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals [J]. Applied Catalysis: B Environmental, 2010, 100 (3/4): 403-412.

[5] OZTURK B, YILMAZ D. Absorptive removal of volatile organic compounds from flue gas streams [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2006, 84(5): 391-398.

- [6] SCIRÈ S, LIOTTA L F. Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2012, 125: 222-246.
- [7] GALEZOWSKA G, CHRANIUK M, WOLSKA L. In vitro assays as a tool for determination of VOCs toxic effect on respiratory system: a critical review [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 77: 14-22.
- [8] TSAI W T. Toxic volatile organic compounds (VOCs) in the atmospheric environment: regulatory aspects and monitoring in Japan and Korea [J]. *Environments*, 2016, 3(4): 23.
- [9] BOLTIC Z, RUZIC N, JOVANOVIĆ M. Cleaner production aspects of tablet coating process in pharmaceutical industry: problem of VOCs emission [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 44: 123-132.
- [10] PIETRANGELI B, BRAGATTO P A, PITTIGLIO P. Potential of biofiltration for VOCs emission control and safety aspects [J]. *International Journal of Environment and Pollution*, 2008, 32(1): 57-67.
- [11] 王黎明, 周瑶, 赵婕, 等. 空气中 VOC 检测方法的现状及研究方向 [J]. *上海工程技术大学学报*, 2011, 25(2): 104-107, 138.
- WANG Liming, ZHOU Yao, ZHAO Jie, et al. Status and development direction of detection method for VOC in air [J]. *Journal of Shanghai University of Engineering Science*, 2011, 25(2): 104-107, 138.
- [12] VESELY P, LUSK L, BASAROVA G, et al. Analysis of aldehydes in beer using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(24): 6941-6944.
- [13] SAHU L K, PAL D, YADAV R, et al. Aromatic VOCs at major road junctions of a metropolis in India: measurements using TD-GC-FID and PTR-TOF-MS instruments [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2016, 16(10): 2405-2420.
- [14] 逯美红, 郝瑞宇, 王志军. 光声光谱技术进行气体检测研究综述 [J]. *长治学院学报*, 2011, 28(5): 29-32.
- LU Meihong, HAO Ruiyu, WANG Zhijun. Research on the photoacoustic spectroscopy for C_2H_4 gas detection and applications [J]. *Journal of Changzhi University*, 2011, 28(5): 29-32.
- [15] MIRZAEI A, LEONARDI S G, NERI G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: a review [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(14): 15119-15141.
- [16] 李利荣, 王艳丽, 崔连喜. 恶臭成分的仪器分析方法研究进展 [J]. *分析测试学报*, 2015, 34(6): 724-733.
- LI Lirong, WANG Yanli, CUI Lianxi. Progress on instrumental analysis methods for malodorous substances [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2015, 34(6): 724-733.
- [17] LEE D D, LEE D S. Environmental gas sensors [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2001, 1(3): 214-224.
- [18] 王建业, 纪新明, 吴飞蝶, 等. 光声光谱法探测微量气体 [J]. *传感技术学报*, 2006, 19(4): 1206-1211.
- WANG Jianye, JI Xinming, WU Feidie, et al. Photoacoustic spectroscopy method for trace gas detecting [J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2006, 19(4): 1206-1211.
- [19] 翁文庆, 杨鸿辉, 李剑波, 等. 检修期间核电安全壳内挥发性有机化学品的挥发特性研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2020, 54(8): 157-162.
- WENG Wenqing, YANG Honghui, LI Jianbo, et al. Determination and evaluation of volatilization rate and time period of organic compounds in nuclear power containment during maintenance [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2020, 54(8): 157-162.
- [20] 费瑞银, 翁文庆, 喻奇, 等. 密闭空间内有机化学品挥发动力学在线检测系统 [J]. *西安交通大学学报*, 2019, 53(12): 177-182.
- FEI Ruiyin, WENG Wenqing, YU Qi, et al. An on-line system for determining the volatilization kinetics of organic compounds in an airtight chamber [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2019, 53(12): 177-182.
- [21] YE Weilin, ZHENG Chuantao, CHENG Xiyun, et al. Mid-infrared ppm-level methane detection device using small-size absorption pool and dual-channel lock-in amplifier [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2015, 71: 339-346.
- [22] 翁文庆, 张可, 王定义, 等. 核电站安全壳打压试验中可燃物爆炸下限的实验研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2019, 53(9): 176-182.
- WENG Wenqing, ZHANG Ke, WANG Dingyi, et al. Experimental research on lower flammability limits of the combustible vapors in containment test [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2019, 53(9): 176-182.

(编辑 杜秀杰)