

燃气管网四氢噻吩浓度电化学在线检测仪设计^{*}

葛亮^{1,2} 徐一鹏¹ 肖小汀³ 母小琳¹ 马乐¹

(1. 西南石油大学机电工程学院 成都 610500; 2. 西南石油大学油气藏地质及开发工程实验室 成都 610500;
3. 西南石油大学电气信息学院 成都 610500)

摘要:燃气加臭是保证燃气安全使用和运输的重要环节,直接关系到用户能否第一时间察觉燃气泄漏,燃气管网中的四氢噻吩浓度在线检测对保证用户端加臭剂浓度合格十分重要。针对燃气管网中四氢噻吩浓度在线检测问题,以MSP430为控制核心,电化学传感器为检测手段设计了一款低成本、高可靠的在线检测仪。首先分析了电化学传感器检测混合气体时的交叉干扰特性并建立了交叉干扰数学模型,对电化学传感器在线检测时易中毒的缺点提出优化方案;其次,开发了检测仪的硬件和软件部分,并采用双重防爆外壳设计确保其在燃气环境下的使用安全;最后在实验室环境下进行了检测仪的标定与性能检定实验,同时在现场完成了与气相色谱仪的比对实验。实验结果表明,所设计的四氢噻吩在线检测仪真实值与测量值之间具有较好的线性关系,直线趋势拟合的程度指数 $R^2 = 0.996$ 。与此同时检测仪在响应时间、稳定性、重复性、高低温交变以及气源压强影响测试等检定实验测试中均具有良好的测试结果,其中量程漂移为0.7%,重复性RSD为1.88%,示值误差为1.10%,检测精度达到4.0级,可以实现压力0.1~0.3 MPa,温度-10℃~40℃的环境下对天然气四氢噻吩浓度的在线测量。研究为解决燃气管网四氢噻吩浓度在线检测问题提供了科学可靠的依据和手段,对保证燃气管网的安全运行和燃气用户的生命财产安全具有重大意义。

关键词:气体浓度在线检测;燃气管网;燃气加臭;四氢噻吩;燃气安全

中图分类号: TN98 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 510.8040

Design and implementation of an online detection instrument for tetrahydrothiophene concentration in gas pipeline networks

Ge Liang^{1,2} Xu Yipeng¹ Xiao Xiaoting³ Mu Xiaolin¹ Ma Le¹

(1. School of Mechatronic Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

3. School of Electric and Information, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract:Gas odorization is an important step in ensuring the safe use and transportation of gas. It is directly related to whether users can detect gas leaks in the first time. Online detection of tetrahydrothiophene concentration in the gas pipeline network is very important to ensure that the concentration of odorants at the user end is qualified. This article focuses on the problem of online detection of tetrahydrothiophene concentration in gas pipeline networks. A low-cost and high reliability online detection instrument is designed with MSP430 as the control core and electrochemical sensors as the detection method. Firstly, the cross interference characteristics of electrochemical sensors in detecting mixed gases were analyzed, and a mathematical model of cross interference was established. An optimization scheme was proposed to address the disadvantage of electrochemical sensors being prone to poisoning during online detection. Secondly, the hardware and software parts of the detector were developed. In addition, the detector adopts a dual explosion-proof housing design to ensure its safe use in gas environments. Finally, calibration and performance verification experiments were conducted on the detector in a laboratory environment, and a comparison experiment with a gas chromatograph was completed on site.

The experimental results show that there is a good linear relationship between the true value and the measured value of the tetrahydrothiophene online detector designed, and the degree index R^2 of the linear trend fitting is 0.996. The detector has shown good response performance in response time, Stability, repeatability, high and low temperature alternation, and the influence of gas source pressure test in the calibration experiment, with a range drift of 0.7%, repeatability RSD of 1.88%, indication error of 1.10%, and detection accuracy of 4.0 level. It can realize accurate measurement of tetrahydrothiophene concentration under gas environment with pressure 0.1~0.3 MPa and temperature -10 °C ~ 40 °C. To solve the problem of gas pipe network tetrahydrothiophene concentration detection provides a scientific and reliable basis and means to ensure the safe operation of the gas pipe network and gas users' life and property safety is of great significance.

Keywords: online detection of gas concentration; gas pipeline network; gas odorization; tetrahydrothiophene; gas safe

0 引言

随着我国能源结构不断向绿色低碳的清洁能源方向发展,天然气也越来越多地应用于各种领域^[1]。天然气无色无味、易燃易爆的特点使得当其发生泄漏时,用户将难以察觉,从而引发安全事故。为了从技术上保证燃气用户与管理人员能通过嗅觉及时发现并处理燃气泄漏,避免发生火灾、爆炸等事故,目前世界通用的做法是燃气加臭。我国建设部发布的《城镇燃气技术规范》GB 50494-2009 明确要求对城镇使用的燃气进行加臭,一旦燃气发生泄漏可使人立即察觉^[2]。燃气加臭是将一种有独特气味的,令人不愉快的加臭剂注入燃气以保证燃气泄露时能被人感知的过程,是燃气安全运输和使用的重要环节^[3-4]。目前我国较为常用的加臭剂是四氢噻吩(tetrahydrothiophene, THT),四氢噻吩化学性质稳定,难溶于水,毒性低,对燃气设备基本没有腐蚀性,对人体和环境也基本不会造成危害,因此作为燃气加臭剂被广泛使用^[5]。《我国城镇燃气设计规范》GB 50028-2006 和《天然气》GB 17820-2012 中明确要求燃气管网中的四氢噻吩浓度应不低于 8 mg/m³^[6-7]。当燃气管网中的四氢噻吩浓度较低时,在发生燃气泄漏时人们可能无法及时察觉从而造成事故;当燃气管网中的四氢噻吩浓度较高时,在不完全燃烧之后会产生 CO、SO₂ 等有毒气体,且过量的四氢噻吩会耗费更多的企业成本,造成不必要的资源浪费^[8-9]。因此,对燃气管网中的四氢噻吩浓度进行在线检测对保证用户用气安全十分重要。

国内燃气公司的检测人员通常根据公司要求,每年进行抽检。由于燃气管网中的四氢噻吩浓度受到燃气流量、管道长度、温度、压力等多种因素的影响,同一位置在不同时刻的浓度是频繁变化的,通过抽检对燃气管网中四氢噻吩浓度进行检测主观性太强,只能确定当前时刻的四氢噻吩浓度,无法代表管网中四氢噻吩浓度的达标情况,而在线检测的方式能够有效地解决上述问题。目前国内外检测天然气中的四氢噻吩浓度方法主要有离子迁移谱技术(IMS)、气相色谱法以及电化学法。离子迁移谱技术是根据气体离子群在电场中的迁移速度不同

而对气体组分进行检测的技术^[10]。该方法通常基于丙烯酸酯在天然气基质中的有效和选择性电离。例如德国 G. A. S 公司生产 GC-IMS-Odor 使用最为广泛,它属于在线离子迁移谱检测仪,可快速高精度的检测无硫加臭剂或四氢噻吩的含量,主要应用于压力在 1~400 kPa 之间的天然气网络。该技术分析速度可达毫秒级别,分辨力高,但产品价格可达百万,不适用于需要大量铺设监测点的燃气管网中,难以大范围推广应用;气相色谱法是一种利用待测物不同的物理性质将其分离成单一相的分析方法^[11-12]。该方法利用气体流动相,将待测气体各组分分离后进行分析,根据进入仪器的样品气体的物理性质的不同,导致各组分从色谱柱中流出的时间存在差异^[13],因此气相色谱法可用于分析组合气体中各组分的浓度情况。在分析待测气体的同时,各组分气体的色谱峰会逐渐显示,结合色谱峰大小、色谱峰的面积以及色谱峰的时间顺序可对样品气体的成分和浓度进行判断。另外,还可将气相色谱仪同质谱仪、核磁共振波谱仪连接使用。气相色谱法分离效率高、分析速度快、有着极高的测量精度与稳定性,但价格昂贵、工艺复杂,同样由于成本问题并不适用于需要大量铺设监测点的燃气管网中;电化学法通过待测气体与传感器电极之间发生氧化还原反应后,产生电子迁移在闭合回路中形成输出与待测气体浓度成比例的电信号^[14-16],适用于检测化学性质比较活泼的气体,是目前检测有毒有害气体最成熟和使用最多的气体检测技术。电化学传感器外形体积轻便、检测灵敏度高选择性好并且成本相对较低,不足之处是易受其他气体干扰,影响检测精度,并且长时间使用过后会发生传感器中毒现象,另外其电解质和敏感材料若发生变质也会影响传感器的使用寿命。

目前国内燃气公司通常采用便携式的电化学检测仪或气相色谱仪对管网中的加臭剂浓度进行分析和检测。为便于检测人员现场检测,在燃气公司通常使用手持便携式电化学检测仪,然而手持式电化学检测仪检测误差较大,稳定性较差,易中毒,寿命短;气相色谱仪虽检测准确度较高,但由于成本问题无法在燃气公司大面积推广使用。尽管近年来四氢噻吩检测技术发展良好,但由于仪器检测准确度低、价格昂贵等问题使得它们不适合大

量安装在燃气管网。因此基于电化学检测原理设计一种低成本、高精度的燃气管网四氢噻吩浓度在线检测仪,能够满足大量推广的需要,同时在线检测的检测方式也能够有效避免检测结果主观性太强的缺点。

1 燃气管网四氢噻吩浓度在线检测原理

1.1 四氢噻吩电化学传感器工作原理

电化学传感器根据原电池或电解池原理,通过气体发生氧化还原反应过程中产生的电子与被测气体建立对应关系。四氢噻吩三电极式电化学传感器结构如图1所示,其主要由电极、气体分子扩散隔膜以及电解液构成,在三电极体系中包括工作电极(WE)、对电极(CE)和参考电极(RE)^[17]。其中,工作电极为可以导电的固体材料,氧化还原反应在该电极上产生;对电极与工作电极可组成回路,在对电极产生工作电极反应的逆反应,用于平衡电化学反应;参考电极提供稳定的电位基准,与工作电极组成的回路用于准确调节工作电极的电位。气体分子扩散隔膜可以阻隔液体和灰尘进入传感器,电解液一般为硫酸或磷酸等酸性溶液。传感器在正常工作时,工作电极与参考电极之间的电压一般保持恒定^[18],确保传感器输出的电信号仅与目标气体浓度有关。需要说明的是,所选用的四氢噻吩三电极式电化学传感器本身对于四氢噻吩便有着较高的选择性,具体来说,电极上的催化剂或者敏感材料为可促进与THT发生特异性电化学反应的类型,理想情况下,只有THT会触发这种特定的电化学反应。传感器在工作时,待测气体经过气体分子扩散隔膜后通过毛细管扩散抵达工作电极,在工作电极上形成电极-电解液-气体的三相环境,催化剂加速了电化学反应,在电解液与扩散隔膜之间产生扩散电流和电动势,当气体的浓度增加时,产生的扩散电流增大,此时对电极的电位也发生相应的变化。

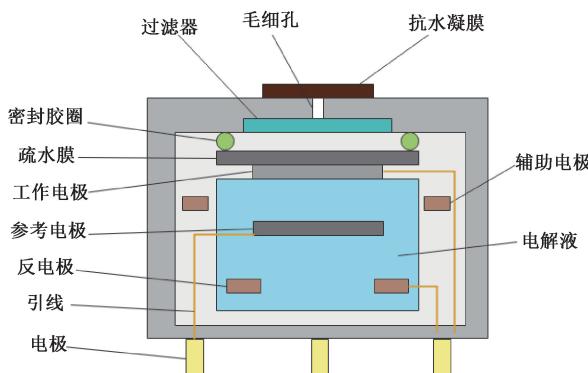


图1 四氢噻吩电化学传感器结构

Fig. 1 Structure of tetrahydrothiophene electrochemical sensor

1.2 电化学传感器交叉干扰特性分析

电化学传感器由于电解液成分、透气膜孔径、电极材料等不同,可对特定气体获得敏感响应,从而研制的目标气体传感器。电化学传感器的气体交叉干扰是关于传感器的选择性不高的问题,电化学传感器在测量气体浓度时候除开对目标气体有响应,同时对其他气体干扰也有响应输出^[19],这会直接影响传感器示值,具体改变的程度取决于气体干扰的效果,使目标气体传感器示值不准确的气体就是干扰气体。电化学传感器交叉干扰是影响传感器检测准确度的主要因素,也是提升传感器检测精度和灵敏度亟待解决的问题。

在使用电化学传感器测量多组分混合气体的时候,由于气体检测之间互相干扰作用,使得传感器对非目标气体的示值响应虽然大小不同但是具有一定的相关效果。通过式(1)计算相关系数 ρ ,当 $\rho > 0$ 时, Y 随 X 线性增加,称 X 与 Y 正相关;当 $\rho < 0$ 时, Y 随 X 线性减小,称 X 与 Y 负相关。

$$\rho = (X, Y) = \frac{Cov(X, Y)}{\sqrt{D(X)} \sqrt{D(Y)}} \quad (1)$$

非目标的干扰气体在电化学传感器的反应特性中,降低传感器的信号输出则称之为负交叉干扰,可根据降低输出的程度计算负交叉干扰系数,从安全的角度来考虑,在对有毒有害气体进行监测时,负交叉干扰因为降低目标气体的响应信号往往造成更严重的后果,如延时报警等。增加传感器的信号输出则称之为正交叉干扰,同样可计算正交叉干扰系数,正交叉干扰会使读数虚高,使监控操作人员产生误判^[20-21]。

为了更进一步了解电化学传感器交叉干扰机理、分析交叉干扰的影响效果,分别基于信号值与浓度值建立交叉干扰数学模型。

1) 基于信号值建立气体交叉干扰数学模型

为了便于气体顺利进入传感器反应腔,通常对电化学传感器的反应腔封装一种透气膜,这种膜具有微小的孔隙,在通过气体分子的同时,尽量阻断水分和杂质的进入影响反应效果。目标气体通过透气隔膜进入传感器反应腔,渗入电解液中并在工作电极与电解质发生反应,改变了此时对电极与工作电极之间的电位平衡,两电极之间产生的电位变化量与目标气体的浓度成正比例关系,从而可以推算出待测气体的浓度值。一般来说电化学气体检测传感器的电解质的选择性较弱,能与多种被测气体都能发生氧化还原反应而产生输出响应信号,所以,电化学气体检测传感器这种对气体检测响应输出的不唯一性造成传感器存在多种气体交叉干扰影响检测输出结果准确性的情况。利用电化学传感器测量不同待测气体时产生的信号值不同,可以建立一种气体交叉干扰数学模型,便于分析交叉干扰的影响效果。

(1) 传感器响应系数

当把浓度为 c_x 的 X 气体通入 Y 传感器 (X, Y 代表 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ (THT)、 COS 、 H_2S 、 CH_4S 中的一种, 在后续公式中, 浓度分别表示为 c_T, c_O, c_H, c_C), 产生响应信号变化量 (一般输出为电流或电压信号) 为 ΔS_{XY} , 此时传感器所对应的响应系数为 K_{XY} , 一般将函数关系近似看做为线性关系, 则计算公式如式(2)所示。

$$\Delta S_{XY} = K_{XY}c_X \quad (2)$$

将 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 、 COS 、 H_2S 、 CH_4S 分别通入 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 传感器, 则如式(3)所示。

$$\begin{cases} \Delta S_{TT} = K_{TT}c_T \\ \Delta S_{OT} = K_{OT}c_O \\ \Delta S_{HT} = K_{HT}c_H \\ \Delta S_{CT} = K_{CT}c_C \end{cases} \quad (3)$$

将 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 、 COS 、 H_2S 、 CH_4S 分别通入 COS 传感器, 则如式(4)所示。

$$\begin{cases} \Delta S_{TO} = K_{TO}c_T \\ \Delta S_{OO} = K_{OO}c_O \\ \Delta S_{HO} = K_{HO}c_H \\ \Delta S_{CO} = K_{CO}c_C \end{cases} \quad (4)$$

将 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 、 COS 、 H_2S 、 CH_4S 分别通入 H_2S 传感器, 则如式(5)所示。

$$\begin{cases} \Delta S_{TH} = K_{TH}c_T \\ \Delta S_{OH} = K_{OH}c_O \\ \Delta S_{HH} = K_{HH}c_H \\ \Delta S_{CH} = K_{CH}c_C \end{cases} \quad (5)$$

将 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 、 COS 、 H_2S 、 CH_4S 分别通入 CH_4S 传感器, 则如式(6)所示。

$$c_O = \frac{(\Delta S_H K_{CC} - \Delta S_C K_{CO})(K_{HH} K_{CC} - K_{CH} K_{HC}) - (\Delta S_H K_{CC} - \Delta S_C K_{CH})(K_{HO} K_{CC} - K_{CO} K_{HC})}{(K_{OO} K_{CC} - K_{CO} K_{OC})(K_{HH} K_{CC} - K_{CH} K_{HC}) - (K_{HO} K_{CC} - K_{CO} K_{HC})(K_{OH} K_{CC} - K_{CH} K_{OC})} -$$

$$\frac{(K_{TO} K_{CC} - K_{CO} K_{TC})(K_{HH} K_{CC} - K_{CH} K_{HC}) - (K_{HO} K_{CC} - K_{CO} K_{HC})(K_{TH} K_{CC} - K_{CH} K_{TC})}{(K_{OO} K_{CC} - K_{CO} K_{OC})(K_{HH} K_{CC} - K_{CH} K_{HC}) - (K_{HO} K_{CC} - K_{CO} K_{HC})(K_{OH} K_{CC} - K_{CH} K_{OC})} c_T$$

代入即可求解 c_T 的值。综上所述, 可以根据传感器在对不同气体响应信号值的基础上建立的在不同浓度气体干扰下单一传感器的响应示值方程, 从而建立基于信号值的传感器检测气体交叉干扰数学模型。

2) 基于浓度值的交叉干扰数学模型

通过研究传感器信号响应输出的交叉干扰模型方法, 建立模型则必须得到传感器响应输出的电压值或电流值, 在实际实验这种可操作性较差, 一般仪器仅输出测量的气体浓度值, 对信号值的获取和分析较为麻烦。针对信号值模型存在的问题, 基于传感器的浓度响应示值建立了一种新的交叉干扰数学模型, 这种方法首先需要

$$\begin{cases} \Delta S_{TC} = K_{TC}c_T \\ \Delta S_{OC} = K_{OC}c_O \\ \Delta S_{HC} = K_{HC}c_H \\ \Delta S_{CC} = K_{CC}c_C \end{cases} \quad (6)$$

因此, 通过单种气体的实验, 可以得到某个传感器通入不同气体时的响应系数值 K_{XY} 。

(2) 交叉干扰气体检测模型

假设天然气中 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 、 COS 、 H_2S 、 CH_4S 的浓度分别为 c_T, c_O, c_H, c_C , 则产生的信号变化量分别为 $\Delta S_T, \Delta S_O, \Delta S_H, \Delta S_C$ 。

$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 浓度与信号变化量的关系如式(7)所示。

$$\Delta S_T = \Delta S_{TT} + \Delta S_{OT} + \Delta S_{HT} + \Delta S_{CT} = K_{TT}c_T + K_{OT}c_O + K_{HT}c_H + K_{CT}c_C \quad (7)$$

COS 浓度与信号变化量的关系如式(8)所示。

$$\Delta S_O = \Delta S_{TO} + \Delta S_{OO} + \Delta S_{HO} + \Delta S_{CO} = K_{TO}c_T + K_{OO}c_O + K_{HO}c_H + K_{CO}c_C \quad (8)$$

H_2S 浓度与信号变化量的关系如式(9)所示。

$$\Delta S_H = \Delta S_{TH} + \Delta S_{OH} + \Delta S_{HH} + \Delta S_{CH} = K_{TH}c_T + K_{OH}c_O + K_{HH}c_H + K_{CH}c_C \quad (9)$$

CH_4S 浓度与信号变化量的关系如式(10)所示。

$$\Delta S_C = \Delta S_{TC} + \Delta S_{OC} + \Delta S_{HC} + \Delta S_{CC} = K_{TC}c_T + K_{OC}c_O + K_{HC}c_H + K_{CC}c_C \quad (10)$$

式(7)~(10)可以组成方程组, 求解方程组可得 c_O, c_H, c_C 如式(11)~(13)所示。

$$c_C = \frac{\Delta S_C - K_{TC}c_T - K_{OC}c_O - K_{HC}c_H}{K_{CC}} \quad (11)$$

$$c_H = \frac{\Delta S_H K_{CC} - \Delta S_C K_{CH}}{K_{HH} K_{CC} - K_{CH} K_{HC}} - \frac{K_{TH} K_{CC} - K_{CH} K_{TC}}{K_{HH} K_{CC} - K_{CH} K_{HC}} c_T -$$

$$\frac{K_{OH} K_{CC} - K_{CH} K_{OC}}{K_{HH} K_{CC} - K_{CH} K_{HC}} c_O \quad (12)$$

$$c_O = \frac{(\Delta S_H K_{CC} - \Delta S_C K_{CH})(K_{HO} K_{CC} - K_{CO} K_{HC}) - (\Delta S_H K_{CC} - \Delta S_C K_{CH})(K_{OH} K_{CC} - K_{CH} K_{OC})}{(K_{OO} K_{CC} - K_{CO} K_{OC})(K_{HH} K_{CC} - K_{CH} K_{HC}) - (K_{HO} K_{CC} - K_{CO} K_{HC})(K_{OH} K_{CC} - K_{CH} K_{OC})} -$$

$$\frac{(K_{TO} K_{CC} - K_{CO} K_{TC})(K_{HH} K_{CC} - K_{CH} K_{HC}) - (K_{HO} K_{CC} - K_{CO} K_{HC})(K_{TH} K_{CC} - K_{CH} K_{TC})}{(K_{OO} K_{CC} - K_{CO} K_{OC})(K_{HH} K_{CC} - K_{CH} K_{HC}) - (K_{HO} K_{CC} - K_{CO} K_{HC})(K_{OH} K_{CC} - K_{CH} K_{OC})} c_T \quad (13)$$

制造不同种类、不同浓度的气体混合环境, 并分别进行标号, 然后使用标准浓度气体对气室内的混合气体浓度进行测定, 为建立浓度值交叉干扰模型提供数据依据。

假设某待测气体 X 会对某气体检测传感器 Y 产生干扰, 产生的干扰系数为 k_{XY} , c_x 为传感器系统检测到的气体 X 的实际浓度, c_{xW} 为仪器显示的 X 浓度值。

$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 浓度如式(14)所示。

$$c_{TW} = c_T + k_{OT}c_O + k_{HT}c_H + k_{CT}c_C \quad (14)$$

COS 浓度如式(15)所示。

$$c_{OW} = c_O + k_{TO}c_T + k_{HO}c_H + k_{CO}c_C \quad (15)$$

H_2S 浓度如式(16)所示。

$$c_{HW} = c_H + k_{TH}c_T + k_{OH}c_O + k_{CH}c_C \quad (16)$$

CH₄S 浓度如式(17)所示。

$$c_{CW} = c_C + k_{TC}c_T + k_{OC}c_O + k_{HC}c_H \quad (17)$$

可以看出式(14)~(17)中存在 12 个未知量的浓度干扰系数,分别是 k_{OT} 、 k_{HT} 、 k_{CT} 、 k_{TO} 、 k_{HO} 、 k_{CO} 、 k_{TH} 、 k_{OH} 、 k_{CH} 、 k_{TC} 、 k_{OC} 、 k_{HC} ,但是实际检测的浓度 c_x 和显示的浓度示值 c_{xW} 是可以变化的,故此可以利用在不同浓度的标准气体测试数据得到一系列的计算方程,反推浓度干扰系数。

C₄H₈S 浓度干扰系数计算如式(18)所示。

$$\begin{cases} c_{TW1} = c_{T1} + k_{OT}c_{O1} + k_{HT}c_{H1} + k_{CT}c_{C1} \\ c_{TW2} = c_{T2} + k_{OT}c_{O2} + k_{HT}c_{H2} + k_{CT}c_{C2} \\ c_{TW3} = c_{T3} + k_{OT}c_{O3} + k_{HT}c_{H3} + k_{CT}c_{C3} \end{cases} \quad (18)$$

通过计算可得 k_{CT} 、 k_{HT} 、 k_{OT} 如式(19)~(21)所示。

$$k_{CT} = \frac{c_{TW3} - c_{T3}}{c_{C3}} - \frac{c_{O3}}{c_{C3}}k_{OT} - \frac{c_{H3}}{c_{C3}}k_{HT} \quad (19)$$

$$k_{HT} = \frac{c_{C3}(c_{TW2} - c_{T2}) - c_{C2}(c_{TW3} - c_{T3})}{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}} -$$

$$\frac{c_{O2}c_{C3} - c_{O3}c_{C2}}{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}}k_{OT} \quad (20)$$

$$k_{OT} = \frac{c_{H1}c_{C3} - c_{H3}c_{C1}}{c_{O1}c_{C3} - c_{O3}c_{C1}} - \frac{c_{O2}c_{C3} - c_{O3}c_{C2}}{c_{H1}c_{C3} - c_{H3}c_{C1}} -$$

$$\frac{c_{C3}(c_{TW2} - c_{T2}) - c_{C2}(c_{TW3} - c_{T3})}{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}} \quad (21)$$

$$\frac{c_{O1}c_{C3} - c_{O3}c_{C1}}{c_{H1}c_{C3} - c_{H3}c_{C1}} - \frac{c_{O2}c_{C3} - c_{O3}c_{C2}}{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}}$$

$$k_{OT} = \frac{c_{H1}c_{C3} - c_{H3}c_{C1}}{c_{O1}c_{C3} - c_{O3}c_{C1}} - \frac{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}}{c_{H1}c_{C3} - c_{H3}c_{C1}} -$$

$$\frac{c_{C3}(c_{TW2} - c_{T2}) - c_{C2}(c_{TW3} - c_{T3})}{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}} \quad (22)$$

同理可得, COS 浓度干扰系数计算如式(22)所示, 可得 k_{CO} 、 k_{HO} 、 k_{TO} 如式(23)~(25)所示。

$$\begin{cases} c_{OW1} = c_{O1} + k_{TO}c_{T1} + k_{HO}c_{H1} + k_{CO}c_{C1} \\ c_{OW2} = c_{O2} + k_{TO}c_{T2} + k_{HO}c_{H2} + k_{CO}c_{C2} \\ c_{OW3} = c_{O3} + k_{TO}c_{T3} + k_{HO}c_{H3} + k_{CO}c_{C3} \end{cases} \quad (22)$$

$$k_{CO} = \frac{c_{OW3} - c_{O3}}{c_{C3}} - \frac{c_{T3}}{c_{C3}}k_{TO} - \frac{c_{H3}}{c_{C3}}k_{HO} \quad (23)$$

$$k_{HO} = \frac{c_{C3}(c_{OW2} - c_{O2}) - c_{C2}(c_{OW3} - c_{O3})}{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}} -$$

$$\frac{c_{T2}c_{C3} - c_{T3}c_{C2}}{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}}k_{TO} \quad (24)$$

$$k_{TO} = \frac{c_{H1}c_{C3} - c_{H3}c_{C1}}{c_{T1}c_{C3} - c_{T3}c_{C1}} - \frac{c_{T2}c_{C3} - c_{T3}c_{C2}}{c_{H1}c_{C3} - c_{H3}c_{C1}} -$$

$$\frac{c_{C3}(c_{OW2} - c_{O2}) - c_{C2}(c_{OW3} - c_{O3})}{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}} \quad (25)$$

$$\frac{c_{T1}c_{C3} - c_{T3}c_{C1}}{c_{H1}c_{C3} - c_{H3}c_{C1}} - \frac{c_{T2}c_{C3} - c_{T3}c_{C2}}{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}}$$

$$k_{CO} = \frac{c_{H1}c_{C3} - c_{H3}c_{C1}}{c_{O1}c_{C3} - c_{O3}c_{C1}} - \frac{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}}{c_{H1}c_{C3} - c_{H3}c_{C1}} -$$

$$\frac{c_{C3}(c_{OW2} - c_{O2}) - c_{C2}(c_{OW3} - c_{O3})}{c_{H2}c_{C3} - c_{H3}c_{C2}} \quad (25)$$

同理可分别计算 H₂S 气体和 CH₄S 气体作为标准气体的浓度干扰系数 k_{TH} 、 k_{OH} 、 k_{CH} 、 k_{TC} 、 k_{OC} 、 k_{HC} 。将计算所得的几个干扰系数代入方程,在检测多种杂质的混合气体时,可以分析传感器在不同杂质的干扰下的响应示值,建立相应方程并组成方程组,从而建立基于浓度值数据的气体交叉干扰数学模型。

研究表明,在传感器生产过程中,采用标准气体测定气体传感器对非目标气体的交叉灵敏干扰系数,在实际应用中将训练数据用来处理交叉干扰后的示值,从而降低非目标气体对传感器示值浓度的干扰程度,这样的方法检测适应性更强检测结果更准确^[22]。基于团队前期对完成四氢噻吩电化学传感器交叉敏感的研究成果,利用所得到硫化氢和甲硫醇对四氢噻吩浓度的交叉敏感系数,通过在 LabVIEW 中调用 MATLAB 脚本节点的方法执行改进型 BP 神经网络-人工蜂群模式识别算法对检测数据进行处理,对检测结果进行进一步修正,实现四氢噻吩浓度的准确在线检测。

1.3 电化学传感器在线检测中毒现象

在检测过程中,待测气体经过传感器的分子扩散隔膜到达工作电极,在工作电极上形成电极-电解液-气体的三相环境,催化剂加速了电化学反应,在电解液与扩散隔膜之间产生扩散电流和电动势。但天然气中存在硫化氢、甲硫醇等含硫干扰物质,长时间浸泡在高浓度气体环境下会导致电化学传感器催化剂中毒,抑制其中的正常化学反应,从而影响传感器的正常使用寿命。针对电化学传感器在检测过程中可能会发生的中毒现象,检测仪在换气状态下,通过小型气泵对管道内部进行清洁吹扫,加速内部管路环境的空气流动带走残余气体,这种方式不但能够有效防止传感器出现中毒现象,提升传感器使用寿命,还能避免管道内残余气体对检测结果产生影响,提升在线检测精度。

2 四氢噻吩在线检测仪开发

2.1 硬件设计

硬件设计主要由气路和电路两部分构成。其中,气路部分主要由管线、减压阀、气体切换阀、小型气泵和流量控制器组成;电路部分主要由 MSP430 微处理器系统、检测模块、气路控制模块、通信模块以及电源模块组成。MSP430 处理器作为控制核心,主要对经过处理之后的数据进行存储、显示以及与上位机进行通信,除此之外,还负责通过定时器所产生的 PWM 波对小型气泵、流量控制器等外设单元进行定时控制。利用 NB-IOT 技术实现四氢噻吩在线检测仪与上位机之间的通信,NB-IOT 模组接收到微处理器的四氢噻吩浓度检测数据后通过 NB-

IOT 无线网络上传至上位机。系统硬件设计框架如图 2 所示。

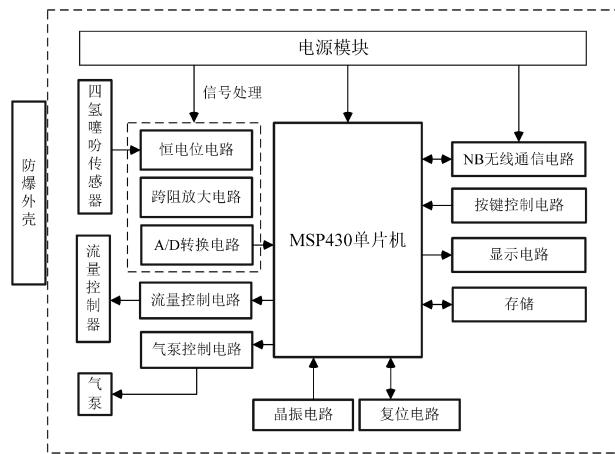


图 2 硬件设计框架

Fig. 2 Hardware design framework diagram

四氢噻吩在线检测仪安装在减压阀之后, 检测仪的显示屏可用于显示仪器进气时间、排气时间、实时的四氢噻吩浓度值、菜单选项及其操作界面。检测仪采用周期性的方式通入检测气体, 为了保证传感器测量结果的准确性和重复性, 需要保持单次检测的通入量一致, 因此在气路部分设置流量控制器, 通过流量控制器将管道内部气体流速控制在 500 mL/min。系统有两种工作状态, 分别是进气状态与换气状态。系统在进气状态下, 天然气从进气管进入系统, 流量控制器将待测气体流速控制在 500 mL/min; 由于管线中残余的微量气体会对下一次检测结果造成影响, 同时为了防止传感器出现中毒现象, 因此在换气状态下, 通过小型气泵对管道内部进行清洁吹扫, 加速内部环境的空气流动带走残余气体。在气路部分设置流量控制器与气泵等外设控制模块能够有效提升四氢噻吩电化学传感器的精度, 同时避免传感器在线检测中毒现象。四氢噻吩在线检测仪内部结构如图 3 所示。

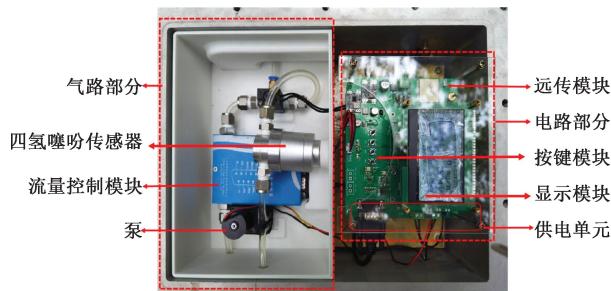


图 3 检测仪内部结构

Fig. 3 Internal structure of the detector

在安全性方面, 由于四氢噻吩在线检测仪的应用环境为对安全要求较高的燃气环境下, 为保证燃气环境下的检测安全, 采用双重防护外壳设计。其中内壳主要包裹 THT 传感器、质量流量控制器以及气路外设, 在固定气路元件的同时对气路进行密封隔离, 采用“气电分离”的设计思想, 对气路部分和电路部分进行隔离设计, 使得气路和电路置于两个独立空间内, 避免气路中的可燃气体直接与电路接触产生危险, 保障四氢噻吩在线检测过程中的安全性、稳定性和准确性; 外壳则由铸铝构成, 提供防爆性能和防密防水性能, 其材质使用国家规定金属材质, 耐高低温, 可承受 2 m 高度自由落体冲击。根据国家标准 GB 38361-2010 要求, 检测仪外壳接线采用 B 级绝缘材料, 电气间隙为 8 mm。且外壳防尘防水等级和防爆等级分别为 IP65 与 EXIIC T6。

2.2 软件设计

完成四氢噻吩在线检测仪硬件设计后, 需对仪器软件进行设计。软件功能包含以下 4 点。

- 1) 能进行自动零点校准和标点标定;
- 2) 能在外界强干扰下和不同工况下准确的检测四氢噻吩浓度;
- 3) 能将检测数据上传至上位机并进行显示与数据库存储;
- 4) 开机时可进行自检, 判断软硬件是否故障。

检测仪软件设计包括下位机与上位机软件设计。其中下位机软件设计包括四氢噻吩浓度检测程序设计、无线通信模块程序设计以及外设控制程序设计等; 上位机程序则包括数据收发、数据解析、数据库 ACES 存储、历史数据查询与显示程序等。软件总体功能框架如图 4 所示。

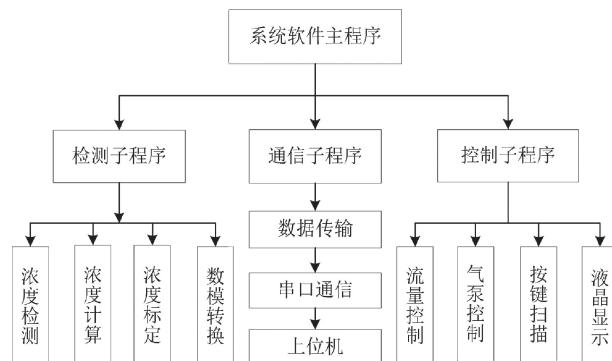


图 4 检测仪软件功能框架

Fig. 4 Functional framework diagram of detector software

四氢噻吩在线检测仪下位机程序主要完成四氢噻吩数据采集, 外设开断的控制以及四氢噻吩浓度数据的上传。将连续检测周期内读取到的传感器输出信号稳定的最大值作为检测值, 通过 NB 网络将数据打包到云平台

的透传云服务器再发送至上位机进行处理、显示、存储等操作。为了便于后续对四氢噻吩浓度数据的查询、分析、和存储,利用LabVIEW软件开发了上位机在线监测平台,上位机设计主要包括数据收发、数据解析、数据存储、历史数据查询、实时波形与数据显示部分。其中数据接收部分主要通过串口配置完成,通过正确的串口选择、波特率配置来保证数据流通并正确接收数据。另外,基于团队前期完成对四氢噻吩电化学传感器交叉敏感的研究成果,利用所得到硫化氢和甲硫醇对四氢噻吩浓度的交叉敏感系数,通过在LabVIEW中调用MATLAB Script节点的方式执行改进型BP神经网络-人工蜂群算法对历史数据进行分析处理,以此来降低交叉干扰对测量结果的影响,对检测结果进行进一步校正,得到抑制交叉干扰后的浓度值,实现四氢噻吩浓度的准确在线检测。在研究中所使用的是LabVIEW调用MATLAB的脚本节点的方法,图5所示为在LabVIEW软件中调用MATLAB脚本节点子VI的程序框图。

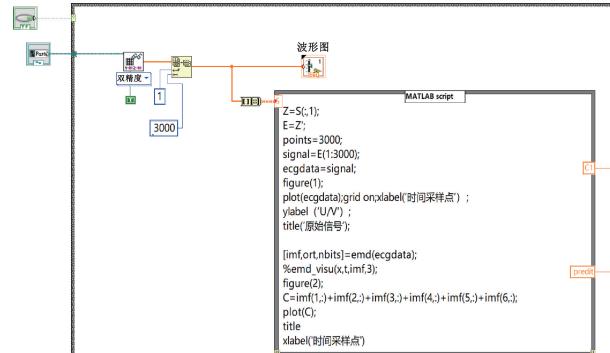


图5 LabVIEW调用Matlab脚本节点子VI程序框图

Fig. 5 Block diagram of LabVIEW calling Matlab script node sub-VI programme

3 系统实验测试与分析

3.1 四氢噻吩在线检测仪标定实验

在完成检测仪硬件与软件部分的研发后,在实验室条件下,分别选用浓度为8.04、20.60、40.30、50.40 mg/m³四氢噻吩标准气体完成检测仪的标定,实验室环境下的标定检测平台如图6所示。

为充分激活四氢噻吩传感器催化剂活性,保证四氢噻吩在线检测仪标定过程的稳定性和准确性,需要保证初次使用前对四氢噻吩传感器进行充分预热。首先需对四氢噻吩在线检测仪进行零点标定,重复多次通入零点气体,在四氢噻吩传感器示值稳定后记录平均值作为检测仪的零点输出,随后通入标准气体均以500 mL/min的流速进行标定,即将标准气体的值作为真实值以验证标定结果的正确性。标定后在实验数据的范围内对检测仪

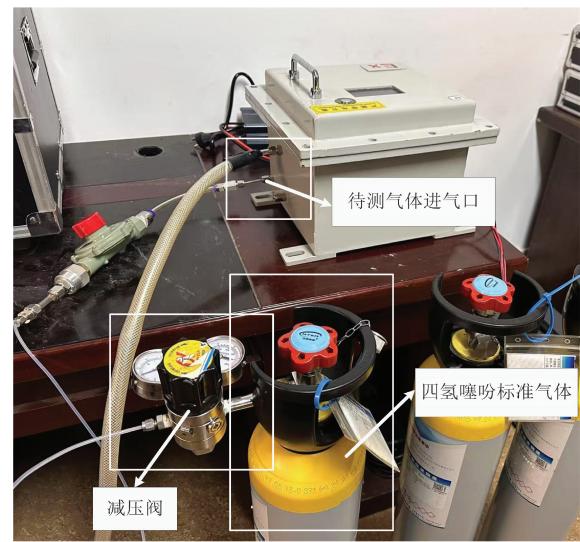


图6 实验室环境下标定检测平台

Fig. 6 Calibrated test platforms in laboratory environments

线性误差和最大相对误差进行评价对比,四氢噻吩检测仪的标定曲线如图7所示。

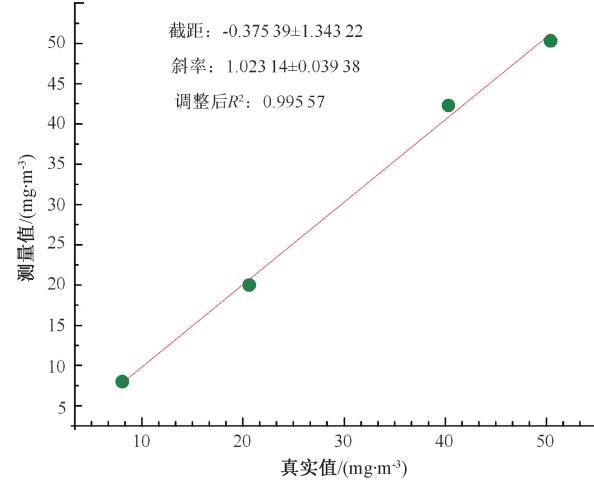


图7 检测仪标定曲线

Fig. 7 Calibration curve of the detector

通过数据拟合分析,可得四氢噻吩浓度在线检测仪的真实值与测量值满足的线性关系如式(26)所示。

$$y = 1.02x - 0.375 \quad (26)$$

式中:y为系统的测量值;x为待测气体真实值。拟合结果表明测量值与真实值之间具有良好的线性关系,直线趋势拟合的程度指数R²=0.996,满足现场中四氢噻吩在线检测仪线性输出的测量需要。

3.2 四氢噻吩在线检测仪检定实验

1) 响应时间

按照《加臭剂浓度监测仪》CJ/T524-2018要求,电化学型的检测仪响应时间需<60 s,为此需对响应时间进行

测试。在通入零点气体使四氢噻吩在线检测仪读数回归零点后, 分别通入浓度为 8.04、20.60、40.30、50.40 mg/m³ 的标准四氢噻吩气体, 并开始计时, 当检测仪示值到达标气浓度并稳定后停止计时, 当前记录时间差值即为 1 次测量过程中的响应时间。重复测量 3 次, 取算术平均值检测仪的响应时间。响应时间实验数据如表 1 所示。根据表 1 可知, 当标定浓度在 8.04 mg/m³ 时, 响应平均时间为 38.3 s, 相比其他浓度下的响应时间明显偏长, 随着检测浓度的逐渐增大, 响应时间逐渐变短, 当浓度为 50.4 mg/m³ 时, 响应平均时间达到最短为 21 s。

表 1 响应时间数据

Table 1 Response time data

标准气体浓度/(mg·m ⁻³)	响应时间/s	响应时间平均值/s
8.04	40	
	38	38.30
	37	
20.60	29	
	28	27.62
	26	
40.30	24	
	24	23.60
	23	
50.40	22	
	21	21.00
	20	

2) 稳定性

良好的稳定性是一台检测仪器的基本要求, 通过示值漂移情况来评价检测仪的稳定性能, 示值漂移包括零点漂移和量程漂移实验, 由于在检测仪在软件设计中设置为当四氢噻吩气体浓度清零后方可进行下次检测, 因此只计算量程漂移。实验中, 向四氢噻吩在线检测仪通入浓度为 50.40 mg/m³ 的四氢噻吩标准气体, 等待检测仪稳定后, 将四氢噻吩浓度值上传至上位机并保存至数据库。每隔 0.5 h 测量 1 组数据并上传, 连续测量 12 组数据, 得到的四氢噻吩浓度检测结果的量程漂移与相对示值误差如图 8 所示, 由图 8 可以看出, 在高浓度四氢噻吩气体下连续运行, 单次高浓度四氢噻吩检测的相对示值误差为 -1.19%, 随着测量次数的增加, 四氢噻吩在线检测仪的总体相对误差趋势逐渐增大, 最大相对示值误差为 1.39%。根据图 8 中各检测点的量程漂移情况可知, 该仪器在高浓度下连续测量 4 次时, 量程漂移最小为 0.2%, 随着测量次数的增加, 量程漂移增大, 其余检测点的量程漂移均在 0.7% 的范围内波动, 满足加臭剂检测仪规定中对量程漂移小于示值误差的要求, 这表明该系统具有较好的稳定性。

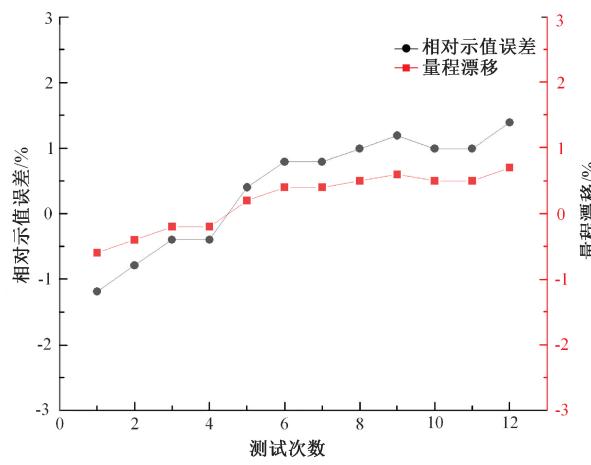


图 8 量程漂移与相对示值误差分布

Fig. 8 Distribution map of range drift and relative indication error

3) 重复性与示值误差

在完成稳定性测试后, 对检测仪的重复性和示值误差进行进一步检定。对四氢噻吩在线检测仪分别通入 8.04、20.60、40.30 及 50.40 mg/m³ 4 种不同浓度的标准气体, 每种标准气体重复测量 6 次, 取其平均值作为四氢噻吩在线检测仪的示值, 不同浓度标准气体下的示值误差与重复性计算公式如式(27)和(28)所示。

$$E_{ri} = \frac{\bar{C} - C_s}{R} \times 100\% \quad (27)$$

$$\Delta C = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_s - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (28)$$

式中: E_{ri} 为不同标准气体浓度下的示值误差; \bar{C} 为 6 次示值的算术平均值; C_s 为标准气体浓度; R 为量程。

根据中国《加臭剂浓度监测仪》CJ/T524-2018 的验证方法, 各浓度检测点的单次检定相对示值误差与示值误差如图 9 所示, 由图 9 可知, 当四氢噻吩浓度为 8.04 mg/m³, 检测点单次检定相对示值误差最大值为 3.23%, 相比检定点的相对示值误差明显偏大。当四氢噻吩浓度增加至 20.60 mg/m³, 其余各浓度检测点的单次检定相对示值误差最大值仅为 -1.49%, 四氢噻吩浓度的相对示值误差最小值最低为 0。随着四氢噻吩浓度的继续增大, 系统总体误差呈先减小后增加的趋势。高浓度下和低浓度下的检测点相对示值误差比其余检测点的相对示值误差大, 其中最大为 3.57%。

在相同测试条件下对该检测仪器进行多次重复实验, 则四氢噻吩在线检测仪重复性分布如图 10 所示。由图 10 可知, 当四氢噻吩浓度为 8.04 和 50.40 mg/m³ 时, 四氢噻吩在线检测仪重复性表现较差, 最大为 1.88%。当四氢噻吩浓度在 20.60 和 40.30 mg/m³ 时, 重复性逐

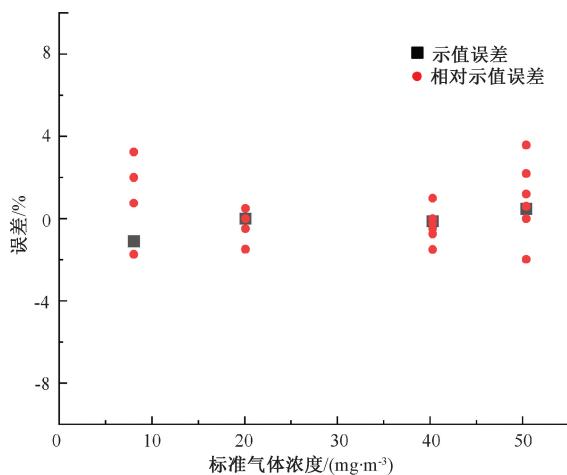


图 9 各四氢噻吩浓度检测点相对示值误差分布

Fig. 9 Distribution diagram of relative indication error of each tetrahydrothiophene concentration detection point

渐变好,各测试点的流量重复性都在 1.88% 以下范围波动。在实际燃气管网中,四氢噻吩末端浓度一般不会超过 50 mg/m^3 ,四氢噻吩在线检测仪测量精度为 4.0 级,完全可以满足燃气环境下四氢噻吩浓度的在线检测需求。

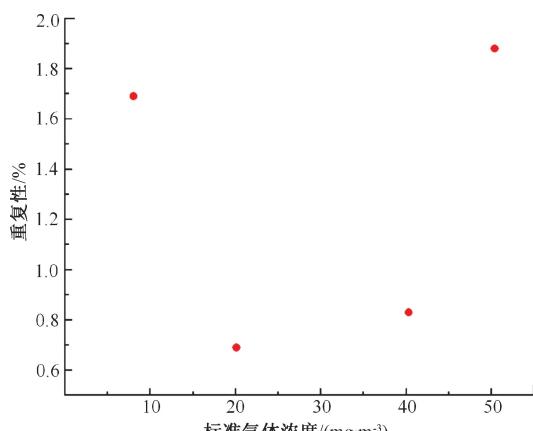


图 10 各四氢噻吩浓度检测点重复性分布

Fig. 10 Repeatability distribution map of each tetrahydrothiophene concentration detection point

4) 高低温性能测试

按照《加臭剂浓度监测仪》CJ/T524-2018 要求,四氢噻吩在线检测仪在使用时必须保证在高温和低温环境中正常运行,因此需对该仪器高低温性能进行测试。将四氢噻吩在线检测仪放置恒温箱中,设置恒温箱温度为 -10°C 放置 1 h 后,连续测量 6 次,然后在室温情况下放置 0.5 h;再将仪器放置于 40°C 的恒温箱内 1 h 后,连续测量 6 次。采用浓度为 20.60 mg/m^3 的四氢噻吩标准气体进行测试,每次间隔时间为 5 min。测试结果如图 11 所示,根据测试结果可得低温下仪器重复性为 1.43%,高

温下重复性可达 0.75%,均在检测仪规定范围内。根据图 11 可知,经过 40°C 和 -10°C 高低温环境的测试,四氢噻吩在线检测仪器仍然可以正常工作,低温条件下的相对示值误差在 $-2.5\% \sim -0.5\%$,而高温条件下的相对示值误差在 $0\% \sim 1.5\%$,高温下的检测性能相对而言更好。在高低温性能测试中,最大示值误差为 -2.49% ,重复性为 1.43%,响应时间最大为 31 s,实验结果表明,四氢噻吩在线检测仪能承受高低温特殊环境的考验。

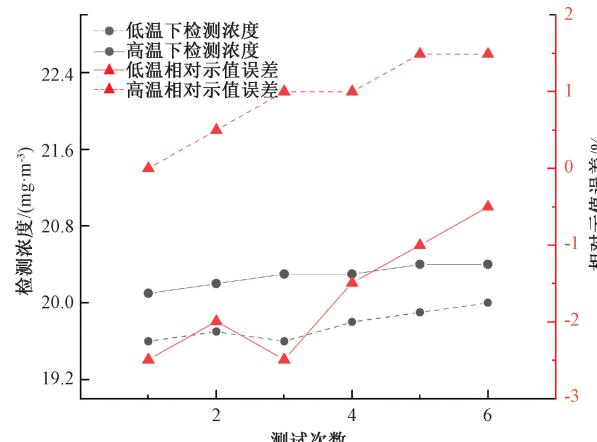


图 11 高低温交变对检测结果的影响

Fig. 11 Effect of high and low temperature alternation on test results

5) 气源压强影响测试

在实际检测过程中,各检测点位于燃气调压阀之后,压强存在一定差异,为了降低压强对检测结果的影响,在仪器的开发设计中在检测装置前加入了减压装置与质量流量控制器。为了验证四氢噻吩在线检测仪的气源压强的稳定效果,进行了气源压强的影响实验。实验主要分析在质量流量控制器稳定四氢噻吩标准气体流量的前提下,气源压强的改变对仪器检测效果的影响,检验四氢噻吩在线检测仪测量结果的准确性与稳定性,使用 20.60 mg/m^3 的四氢噻吩标准气体分别进行实验。实验采用两级调压阀控制输出气源压强,第 1 级调压阀满量程为 $0 \sim 0.6 \text{ MPa}$ 、最小刻度为 20 kPa ,第 2 级调压阀的满量程为 $0 \sim 0.1 \text{ MPa}$ 、最小刻度为 5 kPa ,满足完成不同气源压强输入的基本条件,在不同的压力工况下分别进行 3 次实验,实验结果如图 12 所示,根据图 12 可知,四氢噻吩检测仪经过质量流量控制器对待测气体的流量进行稳定控制后,在低压燃气管道的运行压力范围内,四氢噻吩检测仪依然能够保持较为稳定的读数,且不同压强下的示值误差相对恒定且均不超过 2%。在待测气体压强不断增加的过程中,测试结果的示值误差有上升的趋势,压强越小示值误差也相对较小。在对标准气体的测试过程中,四氢噻吩在线检测仪可以实现压强的稳定控制。实

际现场检测环境中,不同地区的调压箱和调压站的压力有所差异,但都在 0.1~0.3 MPa 的范围内。根据测试结果可知,不同压强对四氢噻吩检测仪的测试结果影响较小,完全可以满足不同压强环境下四氢噻吩浓度的测量需求。

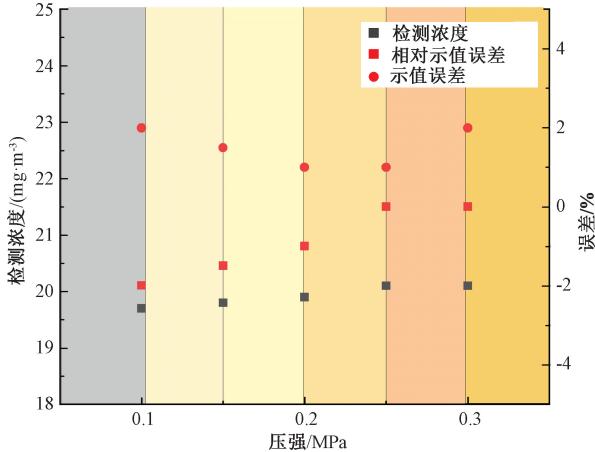


图 12 压强对检测结果的影响的误差分布

Fig. 12 Error distribution of the effect of pressure on the test results

3.3 现场对比实验

在完成检测仪的标定与检定实验后,接下来将用于天然气现场的测试。实验在成都市某天然气公司展开,选择距离加臭站点 2 km 处的某机械场调压箱处作为检测点,同时采用 INFCON 微型快速气相色谱仪进行对比试验,选取该气相色谱仪每隔 1 h 的检测数据与四氢噻吩在线检测仪进行对比,图 13 所示为对比实验现场。



图 13 四氢噻吩在线检测仪与气相色谱仪现场对比实验

Fig. 13 On site comparative experiment between tetrahydrothiophene online detector and gas chromatograph

每隔 1 h 采集 1 次气相色谱仪和检测仪的浓度值,13 h 内将采样 13 个样本点。图 14 所示为两种仪器测量的 13 组浓度数据对比,测试结果显示,两种仪器测量的

最大偏差不超过 2.5 mg/m^3 ,数据符合度较高,检测结果的变化趋势具有高度的一致性,由此可以看出四氢噻吩在线检测仪在现场实际检测应用中具有良好的准确性与稳定性。

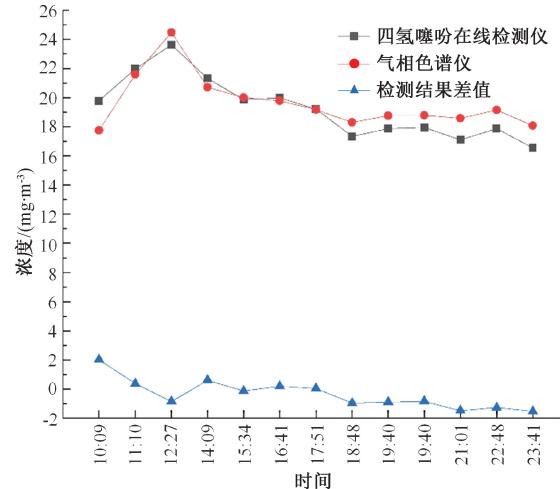


图 14 四氢噻吩在线检测仪与气相色谱仪现场检测数据曲线

Fig. 14 On site detection data curve of tetrahydrothiophene online detector and gas chromatograph

4 结 论

针对现有燃气管网加臭剂四氢噻吩浓度检测过程中所存在的仪器检测准确度有限、价格昂贵等问题,设计一套低成本、检测准确度高、重复性好、可在线实时指导一线燃气工作人员对加臭剂四氢噻吩浓度进行实时调控与优化的城市燃气加臭剂四氢噻吩浓度在线检测系统。首先研究了电化学传感器检测四氢噻吩对硫化氢、羰基硫、甲硫醇和等天然气内常见含硫组分的交叉敏感机理,探明传感器交叉敏感影响因素,分析交叉干扰的原理和危害,构建电化学传感器交叉干扰数学模型,并提出降低交叉干扰的措施;接着基于 MSP430 处理器,搭建集成化的硬件电路并完成相关软件设计,通过处理器对小型气泵、三通阀、质量流量控制器等气路单元的实时控制,解决由于电化学传感器的中毒现象、电化学传感器的积累效应以及管道对加臭剂的吸附作用所导致的测量准确性低、重复性差和使用寿命短等问题。并构建城市燃气加臭剂在线检测平台,实现城市燃气管网加臭剂的实时在线监测、数据处理以及数据分析,通过计算机分析技术,通过执行改进型 BP 神经网络-人工蜂群模式识别算法,进一步修正检测数据,得到抑制交叉干扰以后的加臭剂浓度值。在安全性方面,采用双重防护壳体设计,其中内壳将气路和电路部分隔绝开来,分置于两个独立空间内,以此实现“气电分离”。外壳则提供防爆性能和防密防水性能;最后对所设计的四氢噻吩在线检测仪进行一系列测

试验,首先,对检测仪进行了不同浓度环境下的标定实验,拟合结果表明测量值与真实值之间具有良好的线性关系,直线趋势拟合的程度指数 $R^2=0.996$;其次完成了响应时间、稳定性、重复性与示值误差、高低温交变、气源压强影响以及与英福康公司气相色谱仪的现场对比实验等一系列性能检定测试实验,实验结果表明本文所设计的四氢噻吩在线检测仪示值误差小于4%,重复性小于2%,测量精度达到4.0级,可以实现压力0.1~0.3 MPa,温度-10℃~40℃的燃气环境下对四氢噻吩浓度的准确在线检测。

参考文献

- [1] 杨仁洁. 我国城市燃气行业发展形势分析与思考[J]. 金陵科技学院学报:社会科学版, 2021, 35(1):37-41.
YANG R J. Analysis and thoughts on the development situation of China city gas industry [J]. Journal of Jinlin Institute of Technology (Social Sciences Edition), 2021, 21, 35(1):37-41.
- [2] GB 50494-2009 城镇燃气技术规范[S]. 北京:中国建筑工业出版社, 2009.
GB 50494-2009 Technical code for city gas [S]. Beijing: CHINA ARCHITECTURE & BUILDING PRESS, 2009.
- [3] 葛亮,廖聪冲,肖启强,等. 燃气加臭广义预测精准控制算法研究[J]. 电子测量与仪器学报, 2023, 37(12): 117-125.
GE L, LIAO C CH, XIAO Q Q, et al. Study on generalized predictive accurate control algorithm for gas odorization [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2023, 37(12): 117-125.
- [4] ZANCHETTIN C, ALMEIDA L M, DE MENEZES F D. An intelligent monitoring system for natural gas odorization[J]. IEEE Sensors Journal, 2015, 15(1): 425-433.
- [5] 李乐,解东来,罗浩,等. 四氢噻吩作LPG加臭剂的合理性分析[J]. 煤气与热力, 2020, 40(1):17-19.
LI L, XIE D L, LUO H, et al. Rationality analysis of tetrahydrothiophene as LPG odorant [J]. Gas & Heat, 2020, 40(1): 17-19.
- [6] GB 50028-2006, 城镇燃气设计规范[S]. 北京:中国建筑工业出版社出版, 2006.
GB 50028-2006 Code for design of city gas engineering [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2006.
- [7] GB 17820-2012, 天然气[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
GB 17820-2012 Nature gas [S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.
- [8] SAADATMAND M, FOROUGHI H, DAI T, et al. Odor fading in natural gas distribution systems [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2015, 94: 131-139.
- [9] 李建军,高宇. 浅谈天然气管网加臭浓度检测[J]. 上海煤气, 2016(6):15-17,36.
LI J J, GAO Y. Discession on concentration detection of natural gas odorizing [J]. Shanghai Gas, 2016(6): 15-17,36.
- [10] 徐一仟,杨其穆,蒋丹丹,等. 超高分辨离子迁移谱技术及应用进展[J]. 质谱学报, 2021, 42(5):609-622.
XU Y Q, YANG Q M, JIANG D D, et al. Development of ultra-high resolution ion mobility spectrometry and its applications [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(5): 609-622.
- [11] 徐磊,耿嘉阳,苏源,等. 气相色谱法测定天然气中四氢噻吩[J]. 化学工程师, 2016, 30(8):35-37.
XU L, GENG J Y, SU Y, et al. Determination of gas chromatography of tetrahydrothiophene in natural gas [J]. Chemical Engineer, 2016, 30(8): 35-37.
- [12] 李恒宽. 面向地震监测的CO₂气体检测系统研制[D]. 长春:吉林大学, 2022.
LI H K. Development of CO₂ gas detection system for earthquake monitoring [D]. Changchun: Jinlin University, 2022.
- [13] REGMI B P, AGAH M. Micro gas chromatography: An overview of critical components and their integration [J]. Analytical chemistry, 2018, 90(22): 13133-13150.
- [14] 管海翔,陈娟,祁欣. 基于高灵敏度电化学传感器的有害气体检测系统设计[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(2):107-114.
GUAN H X, CHEN J, QI X. A measurement system for harmful gases based on a high sensitivity electrochemical sensor [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020, 47(2): 107-114.
- [15] 张乔根,周艺环,叶日新,等. 基于电化学传感器的SF₆分解气体检测技术研究[J]. 仪器仪表学报, 2016, 37(9): 2133-2139.
ZHANG Q G, ZHOU Y H, YE R X, et al. Research on SF₆ gas decomposition detection method based on electrochemical sensors [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2016, 37(9): 2133-2139.
- [16] BARANWAL J, BARSE B, GATTO G, et al. Electrochemical sensors and their applications: A review [J]. Chemosensors, 2022, 10(9): 363.
- [17] 海涛,杨永超,演明,等. 恒电位电解型电化学气体传感器研究[J]. 传感器与微系统, 2020, 39(9):63-65.
HAI T, YANG Y CH, YAN M, et al. Research of constant potential electrolysis-type electrochemical gas sensor [J]. Transducer and Microsystem Technologies,

- 2020, 39(9): 63-65.
- [18] BARON R, SAFFELL J. Amperometric gas sensors as a low cost emerging technology platform for air quality monitoring applications: A review [J]. ACS sensors, 2017, 2(11): 1553-1566.
- [19] 叶兵,蔡浚丞,张钱春.定电位电解法传感器抗交叉干扰能力[J].化学工程与装备,2021(1):243-244,208.
YE B, CAI J CH, ZHANG Q CH. The ability of potentiostatic electrolysis method sensors to resist cross-interference [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2021(1):243-244,208.
- [20] 邹卓娟.基于多传感器的甲醛检测系统及其交叉干扰抑制研究[D].成都:西南交通大学,2019.
ZOU ZH J. Multi-sensor based formaldehydetection system and cross interference suppression research [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.
- [21] 张浩.电化学氧气传感器用离子液体电解质的制备及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2019.
ZHANG H. Study on preparation and properties of ionic liquid electrolyte for electrochemical oxygen sensor [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019.
- [22] 隋峰,孙倩芸,杨中元,等.烟气分析仪的交叉干扰及检定规程中存在的问题[J].计量技术,2016(10):48-51.
SUI F, SUN Q Y, YANG ZH Y, et al. The issues of cross-interference and verification procedures in flue gas analyzers [J]. Measurement Technique, 2016 (10): 48-51.

作者简介



E-mail: cgroad@163.com

Ge Liang (Corresponding author) received his B. Sc. degree from Southwest Petroleum University in 2007, M. Sc. degree from Southwest Petroleum University in 2010, and Ph. D. degree in from Sichuan University in 2017, respectively. He is now a professor at Southwest Petroleum University. His main research interests include electromagnetic measurements, buried

葛亮(通信作者),2007 年于西南石油大学获得学士学位,2010 年于西南石油大学获得硕士学位,2017 年于四川大学获得博士学位,现为西南石油大学教授,主要研究方向为电磁测量、埋地探测、油气安全监测与控制。

exploration and oil and gas safety monitoring and control.



徐一鹏,2022 年于西南石油大学获得学士学位,现为西南石油大学硕士研究生,主要研究方向为燃气检测与安全控制。
E-mail: 1822273192@qq.com

Xu Yipeng received his B. Sc. degree from Southwest Petroleum University in 2022. He is now a M. Sc. candidate at Southwest Petroleum University. His main research interests include gas detection and safety control.



肖小汀,2010 年于重庆邮电大学获得学士学位,2013 年于华南理工大学获得硕士学位,2016 年于法国南特大学获得博士学位,现为西南石油大学讲师,主要研究方向为探地雷达无损检测技术和成像算法。

E-mail: xt_xiao@foxmail.com

Xiao Xiaoting received her B. Sc. degree from Chongqing University of Posts and Telecommunications in 2010, M. Sc. degree from South China University of Technology in 2013, and Ph. D. degree from University of Nantes in 2016, respectively. She is now a lecturer at Southwest Petroleum University. Her main research interests include ground penetrating radar non-destructive testing technology and imaging algorithms.



母小琳,2018 年于西南石油大学获得学士学位,现为西南石油大学硕士研究生,主要研究方向为燃气检测与安全控制。
E-mail: 898241280@qq.com

Mu Xiaolin received his B. Sc. degree from Southwest Petroleum University in 2018. He is now a M. Sc. candidate at Southwest Petroleum University. His main research interests include gas detection and safety control.



马乐,2020 年于西南石油大学获得学士学位,现为西南石油大学硕士研究生,主要研究方向为燃气检测与安全控制。

E-mail: 1298100812@qq.com

Ma Le received her B. Sc. degree from Southwest Petroleum University in 2020. She is now a M. Sc. candidate at Southwest Petroleum University. Her main research interests include gas detection and safety control.