

在线采样技术在中国的发展

韩聪美^{1,2} 袁司夷^{1,2} 朱琳^{1,2} 李华昌^{1,2}

(1 北矿检测技术有限公司, 北京 102628;

2 金属矿产资源评价与分析检测北京市重点实验室, 北京 102628)

摘要 在线采样技术能实时采样, 满足在线监测的采样要求。按照采样进样介质的不同分为气体、液体、固体三类。对气体中有毒气体、大气颗粒物、VOCs, 液体中水样、原油, 固体中煤的机械化采样技术进行了概述, 旨在帮助了解在线采样技术在国内矿业、环境行业的发展和應用。随着5G时代的到来, 在线采样技术一定会发挥越来越重要的作用。

关键词 在线采样; 矿业; 环境

中图分类号: O652.4

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)01-0001-05

Development of Online Sampling Technology in China

HAN Congmei^{1,2}, YUAN Siyi^{1,2}, ZHU Lin^{1,2}, LI Huachang^{1,2}

(1. BGRIMM MTC Technology Technical Co., Ltd., Beijing 102628, China;

2. Beijing Key Laboratory of Evaluation and Analysis of Metal Mineral Resources, Beijing 102628, China)

Abstract Online sampling technology can sample in real-time and meet the sampling requirements of online monitoring. In this paper, on-line sampling technology is divided into gas, liquid and solid according to sample state. The sampling technology of toxic gases, atmospheric particles, VOCs, water samples, crude oil, and coal in solid are summarized. The purpose of this paper is to help understanding the current development and application of online sampling technology in the domestic mining and environmental industries. With the advent of the 5G era, online sampling technology will definitely play an increasingly important role.

Keywords online sampling; mining; environment

前言

综合性的在线监测系统能对样品实时监测, 达到预警及分析趋势的作用, 因而将成为未来发展的新方向。样品具有代表性与否影响在线监测的准确性。正确的采样决定了样品的客观性、均匀性和代表性, 是分析结果客观、准确的重要基础。传统的人

工现场采样, 样品制备过程长、费时费力, 已不再符合市场要求。因此, 发展在线采样技术对各领域样品分析, 特别是需要实时监测的领域意义重大。本文将对中国近年来的在线采样技术进行介绍。

1 在线采样技术发展趋势

在线采样水平是影响在线分析系统的因素之

收稿日期: 2019-10-11 修回日期: 2019-12-15

作者简介: 韩聪美, 女, 助理工程师, 主要从事金属、矿石中无机元素的分析研究。E-mail: congmeihan@126.com

本文引用格式: 韩聪美, 袁司夷, 朱琳, 等. 在线采样技术在中国的发展[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 1-5.

HAN Congmei, YUAN Siyi, ZHU Lin, et al. Development of Online Sampling Technology in China[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 1-5.

一,样品具有代表性与否将直接影响在线检测的数据准确度。国内在线采样技术文献主要集中在工业技术、环境安全等领域,具体如图1所示。专利及期

刊发表数在2016年达到顶峰,专利数明显多于期刊数,具体见图2。由此,针对工业(采矿业)及环境领域,并伴随在线采样专利展开论述。

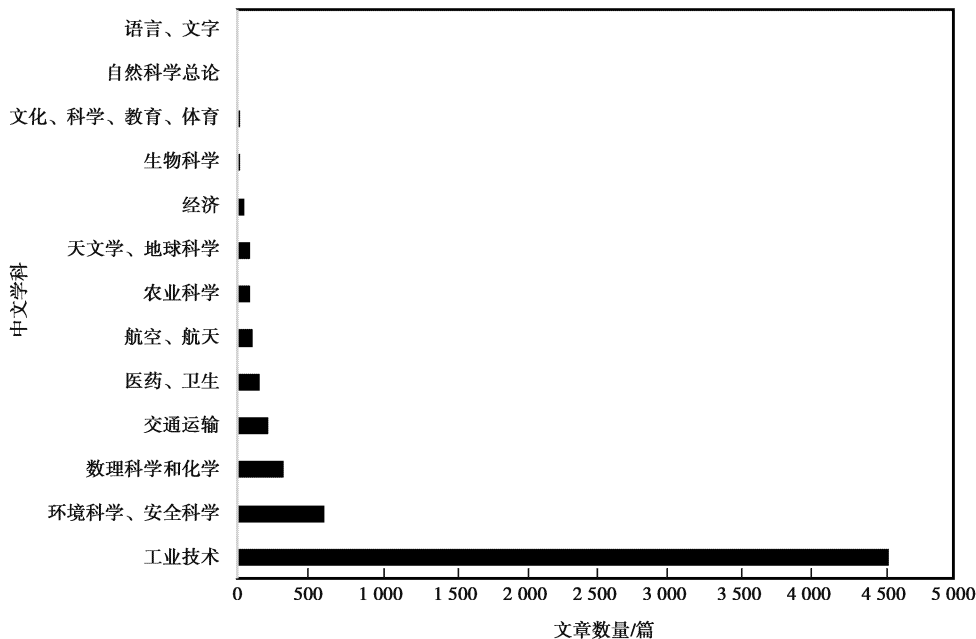


图1 在线采样—中文学科分类统计

Figure 1 Online sampling—classification statistics of Chinese subjects.

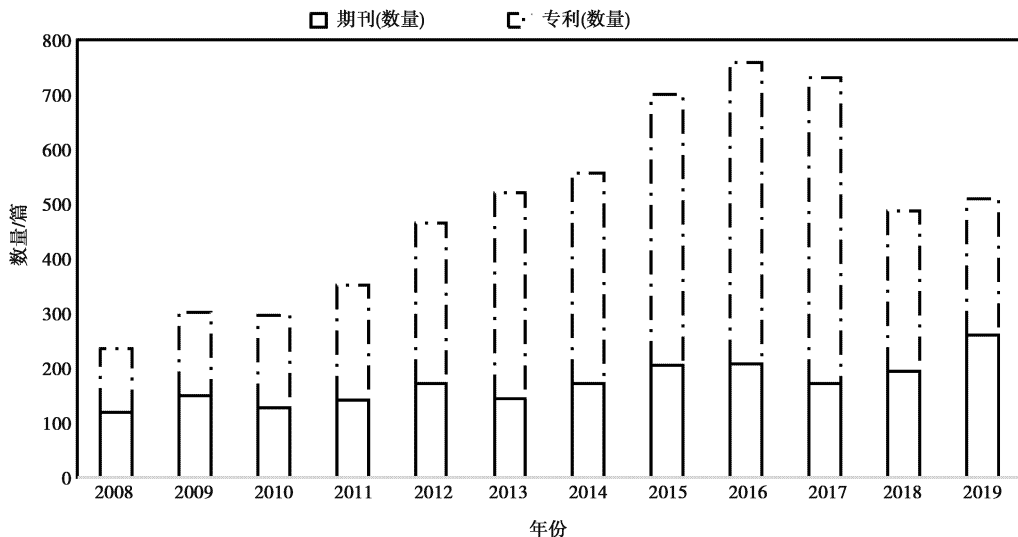


图2 在线采样—代表性学术发展趋势

Figure 2 Online sampling—representative academic development trend.

2 在线采样技术进展

如何保证在线采样过程快速且排除其它干扰的影响是设计中必须考虑的问题,也是最关键的问题,此环节若解决不好其它全都无从谈起。为了更清晰地论述国内在线采样技术,本文按照进样介质的不同分为气体、液体及固体。

2.1 气体在线采样技术

大气复杂的环境理化特征,给采样提出极高的要求。相对于离线采样技术,在线测量技术在测量时间分辨率及数据的实时性、经济性等方面都有明显优势^[1]。

物质燃烧产生大量烟气,为有效快捷地检测出烟气中的有害成分,提高检测的精确度,对于烟气的下一步处理至关重要。锦州石化公司在线采样器采

用基于对样气温度控制的前馈一分程控制系统对烟气进行采集,利用自清洗技术使粉尘与烟气分离,确保了整套控制系统的稳定性,保证了在线分析的快速性、连续性和稳定性^[2]。何谨等^[3]发明了一种烟气在线采样装置。通过过滤棉,能有效去除烟气中所含杂质、灰尘等,通过采样管的特殊设置,能有效去除烟气中所含水分,最终确保检测结果的准确性。

空气中不仅存在有毒气体,大气颗粒物化学组分在线分析近来也备受关注。近年来,气溶胶组分检测仪器得到了发展,如:气溶胶质谱仪(Q-AMS、HR-ToFu-AMS)、在线水溶性离子分析仪(WAGA、IGAC)、有机碳/元素碳分析仪(OC/EC)^[4]。这样系统配置的颗粒物切割头单一,传统的采样系统还配有保温套,测量误差大。陈琦等^[5]公布了一种能连续干燥并在多个粒径段自动切换的大气颗粒物采样装置及自动控制方法,能够实现分粒径段进行长期监测大气颗粒物化学组分。该装置利用工控与计算机控制模块联合达到控制电磁阀开关,改变高效旋风分离器的切割粒径,由此实现多粒径段自动切换的大气颗粒物采样。单颗粒气溶胶质谱仪(广州禾信仪器股份有限公司)SPAMS在进样口处安装 $2.5\ \mu\text{m}$ 的旋风切割头,能够快速得到高时间分辨的细颗粒物质量和组分含量的变化趋势,可以作为常规源解析的重要辅助和补充。中科院王跃思^[6]课题组自主研发了大气细颗粒物快速捕集系统(RCFP),观测结果表明,该方法快速、简捷、灵敏度高,是实时监测大气中细粒子化学成分的有效工具。

大气中的挥发性有机物(VOCs)组成复杂、化学活性差异巨大。VOCs不仅直接危害人体健康,还能间接造成雾霾、恶臭等环境污染,是大气细粒子中有毒有害有机组分的重要来源。因其浓度低,活性强,所以在线检测仪器所利用的在线采样技术不同。在线采样技术-冷阱法低温捕集技术应用于仪器,进行VOCs样品冷冻富集。武汉天虹TH-300B系统在线-气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器(Online-GC-MS/FID)采用的电子制冷超低温预浓缩采样系统,可实现在一次进样中完成对 $\text{C}_2\sim\text{C}_{12}$ NMHCs、卤代烃等近百种VOCs的分离和测定^[7]。韩笑笑等^[8]采用多床吸附剂捕集阱和电制冷机,研制了一台低温富集-高温解析电冷阱光电离移动质谱仪,实现了大气中痕量VOCs移动式检测。与传统冷阱制冷方式相比,电动制冷机低温可至 $-196\ ^\circ\text{C}$,体积小、无制冷剂消耗、便于携带。龙希伟等^[9]采用一种新的膜进样装置-四极杆分析器

结合用于检测环境中挥发性有机物质谱仪。以聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)膜富集系统作为质谱仪采样技术,性能测试证明该仪器对苯、甲苯、乙苯的响应时间优于 $40\ \text{s}$,检测限可以达到 $100\ \text{ng/g}$,线性检测范围优于3个数量级。样气的自动采集和自动低温富集功能,配合其它手段,达到低浓度有机气体在线分析的预处理要求^[11]。

特定的化学反应有特定的在线采样系统。由北京中教光源研发的CEL-GSOA在线全自动采样分析系统,适用于光解水制氢系统、光解水制氧系统、二氧化碳催化还原系统、有害气体降解系统等气体的在线取样分析。实现了无人值守、安全智能控制,可以独立于气相色谱仪,采用进口的全自动进样阀,可以配合任何一款岛津、安捷伦气相色谱仪,并配合软件实现自动采集样品并分析。

2.2 液体在线采样技术

由于在线分析废水中COD、氨氮、重金属等含量的需要,解决水样的在线采样问题迫在眉睫。目前在线自动采水器较多,可连接在线COD氨氮总磷总氮等在线分析仪器,可实现超标留样、同步留样、直接留样,可实现定时采样、时间等比、流量等比、外控采样和远程启动等多种采样触发方式。如青岛路博研发的在线水质采样器LB-8000k,格雷斯普科技研发的FC-9624YL(分采冰箱式)自动水质采样器,聚创环保在线水质采样器JC-8000G,杭州鼎力环保科技的CYQ系列水质在线监测预处理系统^[10]等,为环保工作提供了快捷的手段。李仕平等^[11]设计了一套水质在线监测预处理采样系统适合我国大部分地表水或者污染源水质在线监测,并且实现了过滤网反冲洗的功能。冯大伟等^[12]设计出小型无人自动测量船水质采样及在线监测系统,适用于江河、湖泊等水体的样品采集和在线监测,可广泛应用于环境保护、水利和渔业等部门。

石油化工生产过程中,在线分析仪的准确运行与采样系统的设计有关。SZ型原油在线自动采样器兼顾流量比例样、时间比例样这两种采样方式。在产品结构、试样采集和试样保存方面进行了创新,符合国家标准SY/T5317—2006的要求,可应用于原油(管输、船运、车运装卸)采样现场^[13]。原油海运贸易交接过程中,管线自动采样提高了效率,节省了成本。自动采样系统应用于接卸原油全过程的样品采取,试样更具有代表性,测量精度可达 0.025% ^[14]。石油大学重质油加工国家重点实验室开发了工业提升管在线取样器,可以对提升管的不

同位置进行现场采样^[15],为后续研究打下了基础。

除此之外,某些情况下,液体中待测元素含量低,需要改进采样方式实现对痕量元素预富集。微型柱现场在线采样(MFS)技术直接对海水中痕量铜进行预富集,在实验室中采用流动注射-火焰原子吸收(FI-FAAS)联用,实现了对海水中铜的测定。油中溶解气体分析可以诊断充油变压器早期故障。在微型气相色谱仪的基础上研究开发了小体积气体样品动态预浓缩方法,并将其与微型气相色谱结合设计并研制了便携式变压器油溶解气体分析仪^[16]。该装置可对烃类溶解气体进行浓缩富集分析,对乙炔的灵敏度可达 $0.5\ \mu\text{L/L}$,符合国家标准对 C_2 烃类气体的分析要求。

2.3 固体在线采样技术

固体在线采样技术发展较慢,目前主要集中在煤炭采集技术。煤炭的采样已由人工采样发展为机械化采样,机械化采样具有更高的采样精度,同时保证了样品的代表性。

燃煤火力发电厂为了掌握各燃烧装置运行状况,需要对磨煤机出口的煤粉进行定期或有针对性的采样分析。正压直吹式制粉系统给煤机不能实时进行采样。为解决上述技术问题,王巍^[17]提供了一种正压直吹式制粉系统给煤机在线采样装置,通过取样导管实现了在线取样工作,高效节能且环保。

火电企业煤的全水分测定是煤质分析与化验工作的重要内容。在机械制样系统中,破碎机转速较高,破碎时产生强烈的气流,都会造成煤样全水分的损失。曾彬等^[18]发明一种可在线分析煤样全水分损失的采样装置。持续采集温湿度测定仪测定数据,与计算机终端联用,该装置可合理补正煤全水分值,降低企业用煤成本。崔修强^[19]提出燃煤全水在线自动检测系统,实现了采、制、化的协同工作,无需人员在现场操作,即其作为一种无人值守、无人干预的智能化设备。上海宝钢工业技术服务有限公司宁波分公司开发了国内第一套全自动在线采集、制备、筛分、转鼓测定系统,在实现焦炭采样的同时,完成焦炭各类样品的制备并实现在线测定,采样代表性好。

赵忠辉等研究了煤质在线检测与机械化采制样一体化技术,解决了测试精度受煤流一系列变化影响的难题,进行了一体化结构设计^[20]。采、制、化一体的机械化采样系统可以对煤生产进行指导。移动式机械化采样系统,可以实现现场采样工作,可进行转场,便于移动。针对中小型煤矿胶带宽度窄、煤流量小的工况,采样系统的集成化、小型化将更具现实

意义。随着机械化采样的发展,采制化一体化的机械化采混样系统是未来的趋势,同时,机器人技术的大量应用会不断地提升采样系统的自动化、智能化^[21]。

3 展望

中国相关采样研究刚刚起步,远远不能满足现实需要,国内在线采样技术发展还有很大的进步空间。随着互联网时代的兴盛,采样技术将继续朝着制样快速易操作同时样品也具有代表性的方向发展。研究开发符合中国国情的在线监测系统是未来的发展趋势,向小型化、精确化、快速化方向靠拢。5G互联网与人工智能等技术在智能采样上也将会发挥更大的作用。

参考文献

- [1]黄维. 基于多离子源飞行时间质谱技术的环境大气有机物在线测量系统研发及应用[J]. 中国环境监测, 2016, 32(6):148-150.
HUANG Wei. Development and application of on-line measurement system for environmental atmospheric organics based on multi-ion source time-of-flight mass spectrometry[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32 (6): 148-150.
- [2]杨希. 前馈-分程控制应用于在线采样系统[J]. 仪器仪表用户, 2012(6):67-68.
YANG Xi. Feed forward-sequence control apply to on-line sampling system [J]. Instrumentation Customer, 2012 (6): 67-68.
- [3]何瑾,刘军军,郭海东,等. 烟气在线采样装置:201721609645 [P]. 2018-06-15.
HE Jin, LIU Junjun, GUO Haidong, et al. On-line smoke sampling device: 201721609645 [P]. 2018-06-15.
- [4]张霖琳,王超,吕怡兵,等. 单颗粒气溶胶质谱和手工监测分析环境空气颗粒物特征组分的比对[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2419-2424.
ZHANG Linlin, WANG Chao, LYU Yibing, et al. Comparative study on the characterization of air particulate matters based on SPAMS and off-line filter analyses[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37 (11): 2419-2424.
- [5]陈琦,郑琰,李垚伟. 多粒径段自动切换大气颗粒物采样装置及自动采样方法: 20180918970. 8[P]. 2018-08-13.
CHEN Qi, ZHENG Yan, LI Yiwei. Automatically switching atmospheric particulate matter sampling device and method for multi-particle size sections: 20180918970. 8 [P]. 2018-08-13.
- [6]刘广仁,王跃思,温天雪,等. 大气细粒子的快速捕集及化

- 学成分在线分析方法研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002(11):10-14.
- LIU Guangren, WANG Yuesi, WEN Tianxue, et al. Rapid collection of fine particles in the atmosphere and on-line measurement of chemical composition [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002 (11): 10-14.
- [7]李悦,邵敏,陆思华. 城市大气中挥发性有机化合物监测技术进展[J]. 中国环境监测, 2015(4):1-7.
- LI Yue, SHAO Min, LU Sihua. Review on technologies of ambient volatile organic compounds measurement[J]. Environmental Monitoring in China, 2015(4): 1-7.
- [8]韩笑笑,李金旭,蒋吉春,等. 冷阱富集-光电离移动质谱快速检测痕量挥发性有机物[J]. 分析化学, 2018, 46(5): 642-649 .
- HAN Xiaoxiao, LI Jinxu, JIANG Jichun, et al. Rapid detection of trace volatile organic compounds by cold trap enrichment-photoionization mobile mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(5): 642-649.
- [9]龙希伟,赵加鹏,宋春丽,等. 在线测量挥发性有机物的膜进样装置-四极质谱仪的设计和应用[J]. 舰船科学技术, 2017,39(8):100-103.
- LONG Xiwei, ZHAO Jiapeng, SONG Chunli, et al. Design and application of an on-line measurement of volatile organic compounds in the membrane sampling device quadruple mass spectrometer [J]. Ship Science and Technology, 2017,39(8): 100-103.
- [10]顾荷炎,林贝贝,张智渊. CYQ 系列水质在线监测预处理系统的研制及应用[J]. 现代仪器, 2008(3),14(3): 41-43.
- GU Heyan, LIN Beibei, ZHANG Zhiyuan. Research and application of CYQ series pretreatment system for online water quality monitoring system [J]. Modern Instruments, 2008 (3) ,14(3):41-43.
- [11]李仕平,罗澍,侯化明. 水质在线监测预处理采样系统及应用分析[J]. 环境与发展, 2018, 30(3): 164-165.
- LI Shiping, LUO Shu, HOU Huaming. Water quality online monitoring pretreatment sampling system and its application analysis [J]. Environment and Development, 2018, 30 (3): 164-165.
- [12]冯大伟,沈鑫. 小型无人自动测量船水质采样及在线监测系统[J]. 油气田地面工程, 2010, 29(2):93-94.
- FENG Dawei, SHEN Xin. Water quality sampling and monitoring on-line system of mini unmanned automatic measuring boat [J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2010, 29 (2): 93-94.
- [13]林佳欣. SZ 型石油液体在线自动取样器设计[J]. 石油化工设备, 2017,46(6):43-48.
- LIN Jiaxin. Design of SZ automatic on-line sampler for petroleum liquid[J]. Petrochemical equipment, 2017,46 (6): 43-48.
- [14]屈威,刘亚贤. 海运原油贸易交接中的取样方法优选[J]. 化工技术与开发, 2013(2):62-64.
- QU Wei, LIU Yaxian. Sampling method optimization in marine oil trade handover [J]. Chemical Technology and Development, 2013 (2): 62-64.
- [15]陈德胜,田永亮,郑俊生,等. 重油催化裂化装置提升管沿程产物分布的研究[J]. 炼油技术与工程, 2003,33(9): 22-25.
- CHEN Desheng, TIAN Yongliang, ZHENG Junsheng, et al. Study on the product slate along rfcc unit riser[J]. Refinery Technology and Engineering, 2003,33 (9): 22-25.
- [16]赵景红,许峰,徐媛,等. 在线模拟采样装置与微型气相色谱仪联用测定变压器油样中烃类溶解气体[J]. 现代科学仪器, 2007(4):59-62.
- ZHAO Jinghong, XU Feng, XU Yuan, et al. Determination of hydrocarbon dissolved gases in transformer oil samples by using online analog sampling device and micro gas chromatograph [J]. Modern Scientific Instruments, 2007(4): 59-62.
- [17]王巍. 一种正压直吹式制粉系统给煤机在线采样装置: 201720621544. 9[P]. 2017-05-31.
- WANG Wei. Online sampling device for coal feeder of positive pressure direct-blown pulverizing system: 201720621544. 9 [P]. 2017-05-31.
- [18]曾彬,秦岭,汪后港,等. 一种可在线监测煤样全水分损失的采制样装置:201520772535. 0[P]. 2015-09-30.
- ZENG Bin, QIN Ling, WANG Hougang, et al. A sampling and mixing device that can analyze the total moisture loss of coal samples online:201520772535. 0[P]. 2015-09-30.
- [19]崔修强. 燃煤全水分在线自动检测系统的研发与设计[J]. 煤质技术, 2018(6):36-40.
- CUI Xiuqiang. Development and design of automatic on-line total moisture measurement system for combustion coal [J]. Coal Quality Technology ,2018(6): 36-40.
- [20]赵忠辉. 煤质在线检测和机械化采制样一体化技术研究[J]. 煤炭技术, 2016, 35(4):236-238.
- ZHAO Zhonghui. Research on integration technology of coal quality on-line detection and mechanical sampling [J]. Coal Technology, 2016, 35 (4): 236-238.
- [21]姜莉莉,李华昌,汤淑芳. 世界采样大会的由来与 Pierre Gy 采样理论的发展[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1):27-33.
- JIANG Lili, LI Huachang, TANG Shufang. History of the world conference on sampling and blending and generation and development of the Pierre Gy sampling theory [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9 (1): 27-33.