

溴甲烷质量浓度检测系统的设计及试验研究

龚绍润¹ 邹兵¹ 李柏树¹ 张广平¹ 李丽¹ 谭阳² 王跃进¹

(1. 中国检验检疫科学研究院,北京 100029;

2. 牡丹江出入境检验检疫局,黑龙江 牡丹江 157000)

摘要 针对熏蒸处理中检测溴甲烷质量浓度时,基于单个通用型热导式传感器 TCS208F 检测结果易受容器内温度、相对湿度及 CO₂ 条件干扰的问题,设计研发了溴甲烷质量浓度检测系统,系统包括热导式传感器 TCS208F、数字化温湿度传感器和红外 CO₂ 传感器,采用多元线性回归方法研究了容器内温度、相对湿度、CO₂ 及溴甲烷对 TCS208F 模块输出电压的影响,建立了溴甲烷质量浓度估计值与 TCS208F 模块输出电压、温度、相对湿度及 CO₂ 体积分数的检测结果之间关系的数学模型。试验结果表明:使用该溴甲烷质量浓度检测系统检测溴甲烷质量浓度时,系统将自动采集容器内温度、相对湿度、CO₂ 及 TCS208F 模块输出电压值,经数学模型处理后系统所得的溴甲烷质量浓度估计值与经安捷伦网络气相色谱仪 6890N 的检测结果偏差不超过 1.1 g/m³。在检验检疫口岸熏蒸处理中使用该检测系统检测溴甲烷质量浓度具有实用性。

关键词 熏蒸处理;溴甲烷;多元线性回归分析

中图分类号 X 859; TP 23

文章编号 1007-4333(2016)05-0147-08

文献标志码 A

Design and experimental study of methyl bromide mass concentration measuring system

GONG Shao-run¹, ZOU Bing¹, LI Bai-shu¹, ZHANG Guang-ping¹,
LI Li¹, TAN Yang², WANG Yue-jin¹

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100029, China;

2. Mudanjiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Mudanjiang 157000, China)

Abstract During quarantine treatment, the methyl bromide (MB) mass concentration measurement based on thermal conductivity sensor TCS208F only is easily affected by temperature, relative humidity (RH) and CO₂ inside sealed chamber. A MB mass concentration measuring system was developed. The system includes thermal conductivity sensor TCS208F, digital temperature & humidity sensor and CO₂ sensor. The effects of temperature, RH, CO₂ and MB on TCS208F module output voltage were studied based on multiple linear regression analysis. A mathematical model was proposed to estimate the MB mass concentration based on the measurement results of TCS208F module output voltage, temperature, RH and CO₂ volume fraction. When the system was used for measuring MB mass concentration, the estimate results based on embedded mathematical model show that deviations between estimations and measurements from Agilent GC6890N were no more than 1.1 g/m³. The measuring system can deliver usefulness during MB mass concentration measuring process in fumigation treatment at the entry-exit port.

Keywords fumigation treatment; methyl bromide; multiple linear regression analysis

随着生活生产需求的不断增长,近年来因商业性引种导致的外来有害生物入侵,对我国生态、环境和农林牧业生产安全造成了极大的危害,已经引起

了各界的广泛关注。为保护我国利益,国家质量监督检验检疫总局针对各类进口货物制定了相应的除害方法和技术要求。

收稿日期:2015-06-10

基金项目:中国检验检疫科学研究院基本科研业务费专项资金资助项目(2013JK016,2014JK024)

第一作者:龚绍润,副研究员,博士,主要从事检疫处理装备研究,E-mail:gongjian286@gmail.com

为了防止有害生物随商品货物通过国际贸易传入我国,检验检疫口岸通常采取经济有效的熏蒸方式进行检疫处理。利用熏蒸剂熏蒸除害作为公知的技术,其主要是利用熏蒸剂在诸如熏蒸仓、密闭帐幕、集装箱等能密闭的各种容器内杀灭有害生物^[1]。溴甲烷作为常用熏蒸剂被用于粮食、植物、集装箱、交通工具等的杀虫、灭鼠和消毒等处理。在溴甲烷熏蒸处理过程中,需要对熏蒸容器内的溴甲烷气体浓度进行实时监测,只有当溴甲烷气体达到一定浓度并持续一定时长后才能保障熏蒸处理作业的有效性^[2-4]。

由于溴甲烷是大气臭氧层耗减物质,受《蒙特利尔协定书》管控,所以我国一直在积极寻找新的方法和技术以降低检疫处理中对溴甲烷的使用及依赖。目前,在工程实际应用中通过使用倒仓循环利用的方法来提高溴甲烷的利用率^[5],还有通过在熏蒸项目中加装回收再利用装置的方法提高溴甲烷的利用率^[6],上述技术均是通过提升熏蒸剂的有效利用率来降低检疫处理作业中溴甲烷气体的有害排放。

有些研究是通过减少溴甲烷熏蒸剂的使用量以减少溴甲烷气体的有害排放,包括寻找其他熏蒸剂来替代溴甲烷^[7-9],还有些研究是通过溴甲烷与其他药剂(例如 CO₂ 等)混用的方法来提高熏蒸处理效果以降低其用量^[10-12]。

为了保障熏蒸处理作业的有效性,《关于调整进出口货物木质包装溴甲烷熏蒸处理技术要求的公告》规定了不同温度下,使用溴甲烷进行熏蒸处理时各个采样间隔时刻下的最低浓度要求。对照现在全自动检测技术的发展水平,检验检疫口岸熏蒸处理过程中常用的溴甲烷实时在线检测仪由于存在以下几点不足,难以满足检疫处理技术发展新形势下的监测需求。

1)熏蒸处理作业中通常使用的实时在线监测系统大多基于单个通用型热导式传感器,由于 CO₂ 与溴甲烷的导热系数较为接近,在 25 °C 时空气、CO₂ 及溴甲烷的导热系数分别为 0.025 87、0.016 53 和 0.007 43 W/(m·K),在检测溴甲烷气体浓度时如果不剔除 CO₂ 干扰的影响,将导致溴甲烷检测值高于实际值,进而影响熏蒸处理作业的有效性评价。

2)熏蒸处理作业时间通常较长,由于熏蒸容器的密闭等级,熏蒸处理过程中温度及相对湿度的变化,以及被熏蒸植物自身产生的 CO₂ 变化,将导致实际熏蒸处理中熏蒸条件变化大,因为基于热导式

检测原理的系统易受环境温度和相对湿度的影响,因此在检测容器内溴甲烷时,还需要对容器内的温度、相对湿度及 CO₂ 进行多参数的实时监测,绝大多数在线检测仪都基于单一的通用型热导式传感器或近红外传感器,无法对容器内溴甲烷及 CO₂ 混用时的熏蒸剂组分进行监测。

3)现在检验检疫口岸熏蒸处理中常用的检测系统使用定时检测方式获取数据,由于数据量较少,将限制检疫处理工作人员综合容器内的熏蒸条件对整个熏蒸处理作业过程进行动态评估。

针对上述不足,本研究旨在设计一款溴甲烷检测系统,以期能够提高容器中溴甲烷质量浓度的检测准确度,同时满足熏蒸处理作业多参数监测需求,为熏蒸处理有效性评价提供可靠的数据支持,保障检验检疫口岸检疫处理日常监管工作的顺利进行。

1 材料与方 法

根据溴甲烷质量浓度检测系统的设计要求和目标,本研究设计的系统结构硬件见图 1。以 STC12LE5A60S2 单片机为核心,加上与之相连的通用型热导式传感器检测模块、数字式温湿度检测模块、红外 CO₂ 检测模块、采样泵模块、时钟模块、存储模块、声光报警输出模块、RS485 有线通信或基于 ZigBee 技术的无线通信模块、LCD 输出及键盘输入模块和供电模块,构成了完整的溴甲烷质量浓度检测系统。

1.1 通用型热导式传感器 TCS208F

传感器 TCS208F(德国 HLP 公司)基于 MEMS 工艺,在 1 个经过电、热隔离的薄膜上集成了 2 个电阻,用来进行薄膜预热和温度测量。传感器上集成的 2 个电阻用来测量和补偿因环境温度变化而产生的影响。电阻及引线都经过钝化处理,以避免受到熏蒸剂气体的腐蚀。薄膜与其上方的方形槽硅片构成热导感测区域,被测熏蒸剂气体以扩散方式通过薄膜上的横向开口进入测量区域。

当熏蒸剂气体包围整个薄膜时,薄膜将吸收气体的热能并且升高温度到 T_m ,要测量其相对于环境温度 T_a 的变化量 ΔT ,在本检测系统设计中使用了产品技术文档中推荐的恒温检测电桥电路^[13]。

在检测过程中通用型热导式传感器 TCS208F 检测模块上电后需要 10~15 min 的预热时间,随环境温度和相对湿度条件不同,检测模块稳定后的输出电压约为 1.53 V,实验粗测后可知输出电压随容

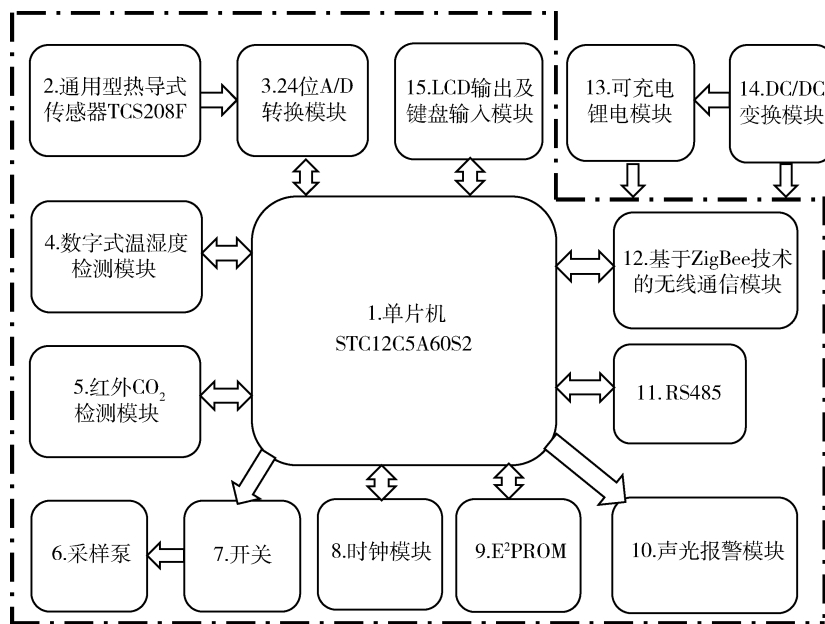


图1 系统结构的硬件设计

Fig. 1 The hardware design of system structure

器内熏蒸条件改变有如下关系：当温度下降，或相对湿度下降，或溴甲烷质量浓度上升，或 CO_2 体积分数上升时，稳定后的输出电压降低，反之，稳定后的输出电压升高。利用通用型热导式传感器 TCS208F 检测溴甲烷的过程，就是通过通入熏蒸剂状态下与未通入熏蒸剂状态下输出电压之差来估计溴甲烷质量浓度的过程。

1.2 数字化温湿度传感器 SHT75

为实时在线检测容器内温度和相对湿度，本系统使用基于 CMOS 技术的数字化温湿度传感器 SHT75(瑞士 Sensirion 公司)，通过类似 I²C 总线接口与单片机通讯，产品手册中给出的温度和相对湿度分辨率分别可达 0.01 °C 和 0.05%，通过试验实测，其温度和相对湿度检测结果不受容器内溴甲烷和 CO_2 影响，满足系统检测需求。

1.3 红外 CO_2 传感器 MSH-P-HCO2

为实时监测熏蒸容器内的 CO_2 体积分数，本系统使用非色散红外原理的数字化传感器 MSH-P-HCO2(英国 Dynament 公司)，传感器内包括一个长寿命的钨丝红外光源，一个带双温补偿的热释电红外探测器，一个半导体温度传感器和用于处理热释电传感器信号的电子器件。产品手册中给出该 CO_2 传感器型号的检测量程为 0~20%。在 CO_2 体积分数为 0~10% 时，其灵敏度为 0.1%， CO_2 体积分数为 10%~20% 时，灵敏度为 0.2%。通过试验

实测，其 CO_2 检测结果时不受容器内温度、相对湿度和溴甲烷影响，满足系统检测需求。

2 结果与分析

2.1 TCS208F 检测模块输出电压受温湿度影响的试验测定

试验所用恒温恒湿箱 Climacell 404 人工气候箱(德国 MMM 公司)，容积为 400 L，循环风机速度设置为 60 L/min。为减少加热或制冷源和循环风速等干扰因素对热导式传感器检测结果的影响，在箱体内放置检测系统时已避开加热壁、加湿口及通风口。试验所用标准气体检测设备为安捷伦网络气相色谱仪 6890N。

为了解 TCS208F 模块输出电压随溴甲烷质量浓度变化的关系，先进行试验粗测。首先，将溴甲烷质量浓度检测系统放置于玻璃罐内载物板上，并将玻璃罐密封好；随后，通过从密封玻璃罐顶部向罐内分次加入溴甲烷。由于溴甲烷的密度比空气大，试验设计中玻璃罐载物板下面安放有一个磁力风扇，通过风扇的转动以保证罐内溴甲烷的均匀性。最后，待溴甲烷混匀后，通过检测系统记录不同浓度下 TCS208F 模块输出电压值。将密封玻璃罐内目标温度及相对湿度设置为 25 °C 和 30% 时，在未通入溴甲烷情况下，TCS208F 模块输出电压为 1 525.02 mV，通入溴甲烷情况下，经安捷伦网络气相色谱仪

6890N 抽样检测罐内溴甲烷质量浓度为 115 g/m^3 时, TCS208F 模块输出电压为 $1\,502.48 \text{ mV}$, 较未通入溴甲烷的情况 TCS208F 模块输出电压下降了 23.82 mV 。相当于溴甲烷质量浓度每增加 1 g/m^3 , TCS208F 模块输出电压将下降约 0.20 mV 。为保障该检测系统对溴甲烷质量浓度灵敏度达到 0.1 g/m^3 , 在记录 TCS208F 模块输出电压时

有效位将保留至 0.01 mV 。

将溴甲烷检测系统置于恒温恒湿箱内, 环境温度和相对湿度设置为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 30% , 待恒温恒湿箱内温湿度情况稳定后, 开启溴甲烷检测系统并启动检测任务。检测系统获取的温度、相对湿度和 TCS208F 模块输出电压随检测时间的变化见图 2。

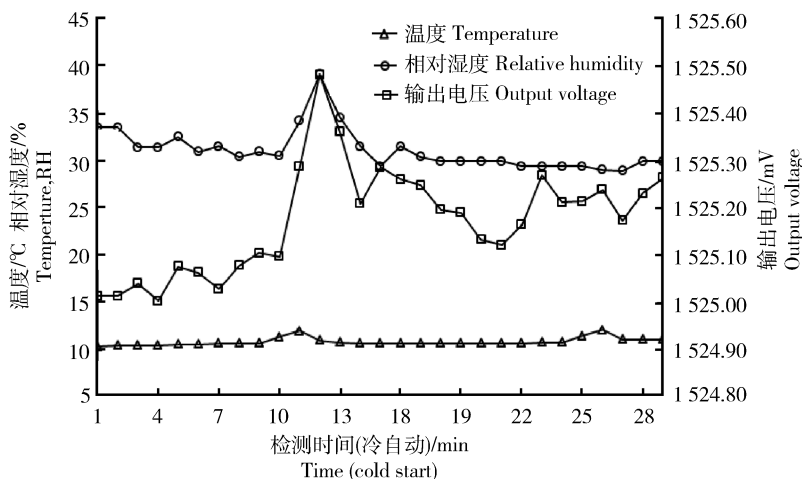


图 2 环境温度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 30% 时, 温度、RH 和 TCS208F 模块输出电压随检测时间的变化

Fig. 2 Temperature, RH and TCS208F sensor output voltage vs time under $10 \text{ }^\circ\text{C}$ and 30% RH environment

恒温恒湿箱内温度较稳定, 相对湿度变化幅度稍大, 这是由于当恒温恒湿箱内自身的湿度传感器检测到相对湿度低于 30% 时, 加湿口的加湿方式过调产生, 反映在相对湿度测量值上就在第 12 min 时出现了 1 个接近 40% 的尖峰。观察 TCS208F 模块输出电压曲线时(图 2), 由于 TCS208F 模块从系统冷启动到达到其稳定输出超过 10 min , 可以看出在系统预热过程中 TCS208F 模块输出电压保持着小幅度振荡上升的趋势。由于在第 12 min 时受恒温恒湿箱内相对湿度过调的影响, TCS208F 模块输出电压也出现了与相对湿度测量曲线近似的尖峰跳变, 随后振荡幅度变小, 稳定在 $1\,525.21 \text{ mV}$ 上下进行小幅振荡。从 TCS208F 模块输出电压(图 2)可以看出, 因其受相对湿度从 30% 跳变为 40% 的影响, 对应第 12 min 时刻与输出电压的稳定均值差为 0.28 mV ($1\,525.48 - 1\,525.20 \text{ mV}$), 与前述试验粗测结果对比可知, 此电压改变量等同于降低 1.4 g/m^3 溴甲烷产生的影响。通过上述箱内环境温度和相对湿度改变对 TCS208F 模块输出电压影

响的定性定量分析可知, 在系统设计中单纯依赖 TCS208F 模块输出电压改变量来估计溴甲烷质量浓度时, 将导致溴甲烷质量浓度估计值与实际值之间出现较大偏差。

为适应熏蒸处理作业现场工况的要求, 试验选择温度 10 、 25 和 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 30% 、 60% 和 90% 下获取 TCS208F 模块输出电压, 在温度和相对湿度两两组合条件下连续采集 TCS208F 模块输出电压 5 次(图 3)。图 3 中每组温湿度条件下所得的 TCS208F 模块输出电压一致性高, 证明 TCS208F 模块在环境温度和相对湿度恒定时输出电压稳定, 可保障溴甲烷检测系统检测值的准确度。温度 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 和相对湿度 30% 时, TCS208F 模块输出电压为 $1\,525.21 \text{ mV}$ 。温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 和相对湿度 90% 时, TCS208F 模块输出电压已升高至 $1\,535.15 \text{ mV}$ 。前述试验粗测已知溴甲烷质量浓度每增加 1 g/m^3 , TCS208F 模块输出电压将下降约 0.20 mV 。当环境条件从温度 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 和相对湿度 30% 上升至温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 和相对湿度 90% 时, TCS208F 模块输出电压

将增加 9.94 mV,约等同于降低 49.7 g/m³ 溴甲烷对 TCS208F 模块的影响。固定环境温度不变,增加相对湿度时,TCS208F 模块输出电压随相对湿度增加线性增大(图 3)。固定环境相对湿度不变,升高温度时,TCS208F 模块输出电压随温度升高也线性增大。

本试验中采取线性回归的方法来研究 TCS208F 模块输出电压随环境温度和相对湿度的函数变化关系,使用 SPSS 对 TCS208F 模块输出电压与环境温度及相对湿度变量做多元线性回归分析时,发现 TCS208F 模块输出电压还受环境温度和相对湿度条件的交互影响。通过数据建模,可利用如下函数描述 TCS208F 模块输出电压的估计值 U_{tRH} 与环境温度 t 、相对湿度 RH 及温湿度乘积 tRH 之间的关系:

$$U_{tRH} = a + bt + cRH + dtRH$$

线性回归分析结果表明,本模型中电压常数项 a 、温度变量系数 b 、相对湿度变量系数 c 和温湿度乘积变量系数 d 分别为 1 524.93, -0.041, -0.017 和 0.004,模型决定系数 R^2 为 0.986,优于仅使用环境温度和相对湿度二元线性回归建模下的模型决定系数 0.859。利用此多元线性回归模型,可估计任意环境温度和相对湿度下该 TCS208F 模块输出电压值。

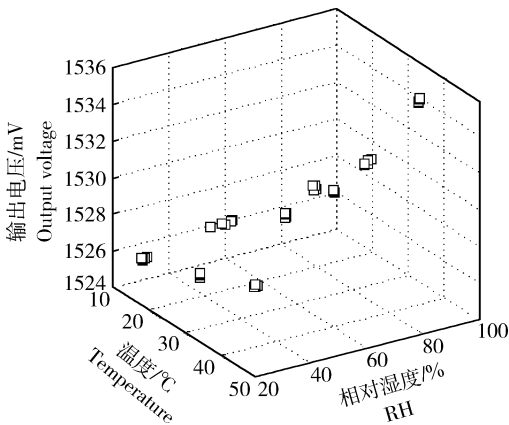


图 3 TCS208F 模块输出电压随温度及相对湿度的变化

Fig. 3 Experimental data of output voltage under different temperature and RH

表 1 为温度和相对湿度两两组合下,TCS208F 模块输出电压估计值与模块输出电压(图 3)5 次检测结果平均值之间的电压差。正偏差最大值为 0.69 mV,等同于溴甲烷质量浓度增加 3.5 g/m³ 时

TCS208F 模块输出电压产生的变化,负偏差最大值为 -0.42 mV,等同于溴甲烷质量浓度减少 2.1 g/m³ 时 TCS208F 模块输出电压产生的变化。通过使用 TCS208F 模块输出电压估计值与检测值的电压差来描述未通熏蒸剂情况下溴甲烷检测系统的初始状态,可降低系统检测结果受环境温度和相对湿度的影响。

表 1 不同温度和相对湿度条件下输出电压估计值与试验值之差

Table 1 Difference between estimated and obtained output voltages under different temperature and RH mV

温度/°C Temperature	相对湿度 RH		
	30%	60%	90%
10	-0.05	-0.17	-0.35
25	0.32	0.30	0.69
40	0.07	-0.42	-0.25

2.2 TCS208F 检测模块输出电压受 CO₂ 影响的试验测定

本检测系统采用的红外 CO₂ 传感器检测结果不受环境温度、相对湿度和溴甲烷的影响,能够准确检测容器内 CO₂ 体积分数。试验温度 21 °C、相对湿度 20%且不通入溴甲烷,CO₂ 体积分数单因素影响下 TCS208F 模块输出电压及相应电压差的关系见表 2。容器内 CO₂ 体积分数每增加 1%,TCS208F 模块输出电压将下降 2.71 mV。当 CO₂ 体积分数改变 1%,等同于溴甲烷改变 13.6 g/m³ 时 TCS208F 模块输出电压产生的变化。因此,在基于通用型热导式传感器监测熏蒸处理作业时,可依据红外 CO₂ 传感器检测结果通过数学模型修正容器内 CO₂ 对 TCS208F 模块输出电压的影响,最终保障检测系统估计溴甲烷质量浓度的准确性。通过数学模型描述 CO₂ 体积分数单因素影响下 TCS208F 模块输出电压差估计值 ΔU_{CO_2} 与 CO₂ 体积分数 $\varphi(CO_2)$ 检测值的关系为:

$$\Delta U_{CO_2} = e + f\varphi(CO_2)$$

本模型中电压差常数项 e 及 $\varphi(CO_2)$ 变量系数 f 分别为 -0.266 和 -2.278, $\varphi(CO_2)$ 为红外 CO₂ 传感器检测值,模型决定系数 R^2 为 1.0。利用此线性回归模型,可估计由 CO₂ 体积分数单因素变化引起的 TCS208F 模块输出电压变化值。

表2 CO₂ 体积分数单因素影响 TCS208F 模块输出电压及相应电压差

Table 2 Obtained data of output voltage and voltage difference vs only CO₂ concentration

试验序号 No.	CO ₂ 体积分数/% CO ₂ volume fraction	模块输出电压/mV Output voltage	电压差/mV Voltage difference
1	0.04	1 525.30	0
2	3.96	1 519.04	6.26
3	9.67	1 503.54	21.76

2.3 TCS208F 检测模块输出电压受溴甲烷影响的试验测定

试验温度为 25 °C、相对湿度 20%，不通过 CO₂，溴甲烷质量浓度单因素影响 TCS208F 模块输出电压及相应电压差见表 3。TCS208F 模块输出电压差与溴甲烷质量浓度呈线性关系(图 4)。溴甲烷质量浓度估计值 $\rho(\text{MB})$ 与由溴甲烷质量浓度单因

素变化引起的 TCS208F 模块输出电压差 ΔU_{MB} 之间满足以下关系：

$$\rho(\text{MB}) = g + h\Delta U_{\text{MB}} \quad (3)$$

本模型中电压差常数项 g 和 ΔU_{MB} 变量系数 h 分别为 -0.167 和 -4.92 ，模型决定系数 R^2 为 1.0 。要从 TCS208F 模块输出电压检测值 U 得到实际因溴甲烷质量浓度变化导致的 TCS208F 模块输出电压差 ΔU_{MB} ，可采用如下关系修正环境温度 t 、相对湿度 RH 和 CO₂ 引入的误差：

$$\Delta U_{\text{MB}} = U - U_{t\text{RH}} - \Delta U_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

将式(1)、(2)和(4)代入式(3)得：

$$\rho(\text{MB}) = g + h(U - a - bt - c\text{RH} - dt\text{RH} - e - f\varphi(\text{CO}_2)) \quad (5)$$

式中：电压常数项 a 、温度变量系数 b 、相对湿度变量系数 c 、温湿度乘积变量系数 d 、电压差常数项 e 、 $\varphi(\text{CO}_2)$ 变量系数 f 、电压差常数项 g 和 ΔU_{MB} 变量系数 h 分别为 $1 524.93$ 、 -0.041 、 -0.017 、 0.004 、 -0.266 、 -2.278 、 -0.167 和 -4.92 ； t 、 RH 、 $U_{t\text{RH}}$

表3 溴甲烷质量浓度单因素影响 TCS208F 模块输出电压及相应电压差

Table 3 TCS208F module output voltage and voltage difference vs only MB mass concentration

试验序号 No.	溴甲烷质量浓度/(g/m ³) MB mass concentration	输出电压/mV Output voltage	电压差/mV Voltage difference
1	0.00	1 525.26	0.00
2	8.23	1 523.50	1.76
3	41.26	1 516.98	8.31
4	78.29	1 509.47	15.79
5	115.47	1 502.48	22.78

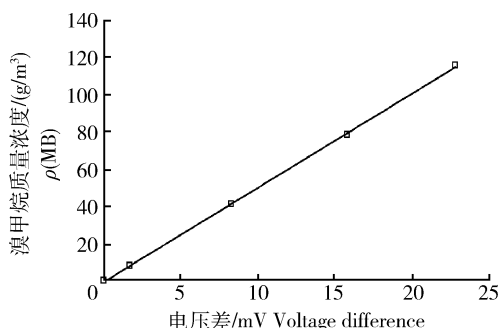


图4 TCS208F 模块输出电压差与溴甲烷质量浓度单因素变化关系

Fig. 4 TCS208F module output voltage difference vs only MB mass concentration

和 $\varphi(\text{CO}_2)$ 分别表示环境温度、相对湿度、TCS208F 模块输出电压检测值和 CO₂ 体积分数检测值，利用此多元线性回归模型，可校正环境温度、相对湿度和 CO₂ 对 TCS208F 模块输出电压值的影响，通过修正后 TCS208F 模块输出电压差数据能够准确估计容器内溴甲烷质量浓度。

2.4 检测系统的验证性试验分析

表 4 示出不同环境温度、相对湿度、CO₂ 体积分数及溴甲烷质量浓度下 TCS208F 模块输出电压检测值、溴甲烷数学模型估计值及估计值与 6890N 检测值之间的偏差值。试验 1、3 和 4 采用式(5)数学模型修正，溴甲烷检测系统对容器内溴甲烷质量浓

度的估计值,与经安捷伦网络气相色谱仪 6890N 检测值偏差不超过 1.1 g/m^3 。试验 2 偏差最大为 2.2 g/m^3 ,分析原因是由于试验中熏蒸罐内 CO_2 体

积分数过高使得上下空间未完全混匀,导致红外 CO_2 传感器的检测值小于 TCS208F 模块检测区域内 CO_2 的实际值所致。

表 4 不同熏蒸处理条件及其系统检测结果

Table 4 Measurement results and their according experimental condition

试验序号 No.	温度/ $^{\circ}\text{C}$ Temperature	相对湿度/% RH	CO_2 体积分数/% Volume fraction	色谱仪检测溴甲烷质量浓度/ (g/m^3) Obtained value from 6890N	TCS208F 模块输出电压检测值/mV Output voltage from TCS208F	检测系统溴甲烷质量浓度估计值/ (g/m^3) Estimated value	偏差/ (g/m^3) Difference
1	40.4	59.9	0.04	0.0	1 531.40	0.8	0.8
2	22.1	20.6	9.67	0.0	1 503.61	2.2	2.2
3	24.0	19.6	4.23	41.3	1 507.84	40.6	-0.7
4	26.2	29.6	0.06	79.6	1 509.62	80.7	1.1

2.5 讨论

本研究是在已有研究基础上^[14],针对单一通用型热导式传感器易受环境温度、相对湿度以及 CO_2 影响的问题,在单一通用型热导式传感器 TCS208F 的基础上引入了数字化温湿度传感器和红外 CO_2 传感器,获取了不同环境温度、相对湿度、 CO_2 体积分数和溴甲烷质量浓度下的试验数据,观察到 TCS208F 模块输出电压随溴甲烷质量浓度的变化关系。检测系统将自动采集的环境温度、相对湿度、 CO_2 体积分数及 TCS208F 模块输出电压值,经数学模型处理后,能够较准确地估计容器内溴甲烷质量浓度。现试验阶段受限于 TCS208F 模块输出电压小幅波动、恒温恒湿箱控温控湿精度和试验标准气制备及检测方法等困难,本溴甲烷质量浓度检测系统的检测精度仍有提高的空间。在今后的工作中将从 2 个方面来提高该检测系统的检测精度:首先,优化稳压模块和隔离高频干扰等设计解决检测系统中 TCS208F 模块输出电压小幅波动的问题;其次,改善标定试验的试验条件以减少试验数据中的误差,例如采用能够精确控温控湿设备和引入标样气等。

3 结论

本研究设计的溴甲烷质量浓度检测系统硬件包括通用型热导式传感器 TCS208F、数字化温湿度传感器 SHT75 和红外 CO_2 传感器 MSH-P-HCO2,在

数学模型中综合利用检测系统自动采集所得的热导式传感器 TCS208F 输出电压、环境温度、相对湿度和 CO_2 体积分数值估计容器内的溴甲烷质量浓度。试验表明检测系统对溴甲烷质量浓度的估计值与经安捷伦网络气相色谱仪 6890N 的检测结果偏差不超过 1.1 g/m^3 。在检验检疫口岸熏蒸处理中使用该检测系统检测溴甲烷质量浓度具有实用性。

参考文献

- [1] 王玉嫵,宋玉双,臧秀强,刘阳,葛明宏,赵菊林.用溴甲烷熏蒸松材线虫病木处理技术的研究[J].林业科学研究,1994,7(6):671-676
Wang Y Y, Song Y S, Zang X Q, Liu Y, Ge M H, Zhao J L. Study on the effect of fumigation on the wood infested by pine wood nematode with methyl bromide [J]. *Forest Research*, 1994, 7(6): 671-676 (in Chinese)
- [2] 王跃进,黄庆林,王新,刘永胜,楼旭日,Alan Barak,詹国平,徐亮.木质包装集装箱溴甲烷检疫熏蒸技术研究[J].植物检疫,2003,17(5):225-259
Wang Y J, Huang Q L, Wang X, Liu Y S, Lou X R, Alan B, Zhan G P, Xu L. Methyl bromide fumigation of wood packing material for the quarantine treatment in the container [J]. *Plant Quarantine*, 2003, 17(5): 225-259 (in Chinese)
- [3] 贺水山,徐瑛,陈先锋,刘永胜,傅冬良.木质包装松材线虫溴甲烷熏蒸处理[J].植物保护学报,2005,32(3):314-318
He S S, Xu Y, Chen X F, Liu Y S, Fu D L. The methyl bromide fumigation of bursaphelenchus xylophilus in wood packing material for the quarantine treatment [J]. *Acta Phytophyiatica Sinica*, 2005, 32(3): 314-318 (in Chinese)

- [4] 李德福,林峰,陈明,黄可辉,江信健,杨佳琪,潘晶友,石道范. 熏蒸处理木质包装时集装箱内溴甲烷气体分布及残留检测的研究[J]. 检验检疫科学, 2003, 13(1): 17-19
Li D F, Lin F, Chen M, Huang K H, Jiang X J, Yang J Q, Pan J Y, Shi D F. Study on the fumigation of wood packing container in methyl bromide residues and gas distribution[J]. *Inspection and Quarantine Science*, 2003, 13(1): 17-19 (in Chinese)
- [5] 朱光耀,顾忠盈,吴新华,肖力,许强,刘玉东,金飞,顾杰. 进境原木熏蒸的溴甲烷重复利用技术应用研究[J]. 植物检疫, 2010, 24(3): 4-7
Zhu G Y, Gu Z Y, Wu X H, Xiao L, Xu Q, Liu Y D, Jin F, Gu J. Application research on methyl bromide reusing technology in imported logs fumigation[J]. *Plant Quarantine*, 2010, 24(3): 4-7 (in Chinese)
- [6] 黄庆林,张瑞峰,魏亚东,程瑜. 溴甲烷真空加热再利用系统. 中国, 201010592903. 5[P]. 2011-08-17
Huang Q L, Zhang R F, Wei Y D, Cheng Y. Methyl bromide vacuum heating reusing system. China, 201010592903. 5[P]. 2011-08-17 (in Chinese)
- [7] 朱丽华. 熏蒸剂和土壤消毒剂溴甲烷的替代[J]. 世界农药, 2003, 25(1): 39-41
Zhu L H. Alternative fumigant methyl bromide and soil disinfectant[J]. *World Pesticides*, 2003, 25(1): 39-41 (in Chinese)
- [8] 曹焯程,张文吉,刘建华. 溴甲烷土壤消毒替代技术研究进展[J]. 植物保护, 2007, 33(1): 15-20
Cao A C, Zhang W J, Liu J H. Progress in the alternatives to methyl bromide in soil disinfestation[J]. *Plant Protection*, 2007, 33(1): 15-20 (in Chinese)
- [9] 曹焯程. 溴甲烷及其替代产品[J]. 农药, 2003, 42(6): 1-5
Cao A C. Methyl bromide and its alternatives[J]. *Pesticides*, 2003, 42(6): 1-5 (in Chinese)
- [10] 王新祥,刘怀,邓新平,白松,蒋小龙,杨碧. 溴甲烷配合二氧化碳对朱砂叶螨的熏蒸作用[J]. 西南农业大学学报, 2004, 12(2): 159-161
Wang X X, Liu H, Deng X P, Bai S, Jiang X L, Yang B. Effect of methyl bromide fumigation combined with carbon dioxide on tetranychus cinnabarinum [J]. *Journal of Southwest Agricultural University*, 2004, 12(2): 159-161 (in Chinese)
- [11] 黄庆林,楼旭日,刘永胜,罗加凤,高健会. 溴甲烷及其混剂杀灭小麦矮腥黑穗病菌的研究[J]. 南京农业大学学报, 2008, 31(3): 71-76
Huang Q L, Lou X R, Liu Y S, Luo J F, Gao J H. Study on fumigation with methyl bromide and its mixtures on wheat dwarf bunt[J]. *Journal of Nanjing Agriculture University*, 2008, 31(3): 71-76 (in Chinese)
- [12] 查涛,周力兵,刘晋,程庆,王勇. 出口鲜切花的溴甲烷与二氧化碳气调熏蒸灭虫试验[J]. 植物检疫, 2008, 22(6): 357-359
Zha T, Zhou L B, Liu J, Cheng Q, Wang Y. Fumigation experiments of fresh cut flowers using methyl bromide mixed with carbon dioxide for killing the carried pests [J]. *Plant Quarantine*, 2008, 22(6): 357-359 (in Chinese)
- [13] Wagner G R. TCS208F Thermal Conductivity Sensor for Gases[M]. Friedberg, 2008
- [14] 王跃进,张广平,徐亮,詹国平,黄庆林,黄冠胜,张宝峰,陆凤良. 熏蒸气体浓度检测仪的研制及其在检疫中的应用[J]. 粮食储藏, 2002, 31(2): 37-39
Wang Y J, Zhang G P, Xu L, Zhan G P, Huang Q L, Huang G S, Zhang B F, Lu F L. The development of fumigant meter and its application in quarantine fumigant[J]. *Grain Storage*, 2002, 31(2): 37-39 (in Chinese)

责任编辑: 刘迎春