

光离子化检测器在重油泄漏监控领域的应用



本文介绍光离子化检测技术在重油管道运输装置中对重点危险源 TVOC 参数进行实行监控的技术方法和检测仪器的工作原理，以及检测数据的分析。

PID 检测器使用一只具有 10.6 eV 能量的传感器，可使重油挥发物中的大多数有机物和部分无机物电离，但仍保持空气中的基本成分如 N_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 不被电离（这些物质的电离电位大于 10.6 eV）。被测物质与空气的混合物在内置气泵的作用下进入离子化室，经过真空紫外无极放电灯照射电离，然后测量离子电流的大小，经过数据处理，即可得到被检测物质在空气中的含量。

重油高灵敏度检测的必要性：

重油中很多 VOC 成份确实是易燃物质并且可以被 LEL (Lower Explosive Limit) 检测器或称易燃易爆气体检测器所检测到。但是，由于 LEL 传感器较低的灵敏度还不足以确认泄漏而无法应用于应急事故之中。也就是说 LEL 检测的是空间的爆炸性而非重油泄漏而产生的低浓度 VOC 气体。例如，汽油的爆炸下限是 1.4%，然而，100% LEL 就是 14000 ppm 的汽油。10% LEL 是 1400 ppm 的汽油，1% LEL 是 140 ppm 的汽油。140 ppm 是 LEL 传感器可以检测到的最小的汽油蒸汽量。而重油泄漏后环境中 VOC 的扩散浓度小于 50ppm，LEL 无法检测到。再加上 LEL 传感器较差的分辨率都说明 LEL 不适合于检测重油泄漏。LEL 传感器测量的是爆炸性而不是泄漏。实际上，重油泄漏后的挥发气体即使在其浓度远远低于 LEL 传感器灵敏度时，泄漏量已经对生产造成危害。

检测器技术参数

- (1) 灵敏度高、检出限低，可检测浓度低至 ppm (ppb)。
- (2) 线性范围宽，既可以进行微量气 (汽) 体分析，又可以进行高浓度气 (汽) 体分析。
- (3) 与通常使用的带有氢火焰检测器 (FID) 的气体检测仪不同，它无需氢气、助燃气体和高纯氮气。
- (4) 无需化学前处理、浓缩、富集、吸附-热解析，直接进样分析，结果准确、可靠。
- (5) 非破坏性检测，可进行二次分析。

PID 可检测的化合物

重油的主要挥发物是 VOC，主要化学物质，包括：长链烷烃、芳香烃、环烷烃等。近年来检测器产品化技术得到高速发展，典型产品是美国 Rae systems 公司推出的 PGM、FGM 系列产品，主要用于复杂环境污染综合快速评价，而无需了解污染组分的细节；突发性环境污染事故的评估；污染源的跟踪与调查；车间、工作场所、室内空气质量检测；石油化工领域地下管线、管道泵房、有机挥发物储存罐微小跑冒滴漏查找；空气净化设备净化效率检查及个人防护等。

PID 检测器，对芳香族碳氢化合物、卤族有机化合物的检测灵敏度远远超过 FID，线性范围满足定量检测的技术要求。现在，光离子化技术已被美国国家环保局 (EPA)、国土安全部 (DHS)、美国职业安全与健康局 (NOSHA) 和美国职业安全与健康研究所 (NIOSH) 定为具有法律仲裁效力的环境中有毒物质的分析检测方法。在中国，PID 技术在环境保护和职业健康领域得到广泛应用，因其高灵敏度的检测技术必将在工业安全领域得到更好的应用。

理论上，所有的化学物质都能被离子化，但是它们被电离所需要的能量是不同的。能够转移一个电子和电离一个化合物的能量叫电离能，用电子伏 eV 作为计量单位，电离能越高则气体结合能越高。紫外灯所发出的能量也可以用电子伏特来计量。如果某种气体的电离能低于灯发出的能量那么这种气体将被电离。苯的电离能为 9.24eV，它能被一个带 10.6eV 灯的 PID 检测到。二氯甲烷电离能为 11, 32eV，它只能用 11.7eV 灯检测。一氧化碳的电离能是 14.01eV, 现在没有 PID 灯能检测它。电离能 (IP) 的具体数据在 NIOSH 手册中能查到。PID 可以检测的气体包括：

- 有一个苯环的芳香族化合物包括苯，甲苯，乙苯，二甲苯。
- 胺和碳氮及氮氮类化合物如二乙基胺。
- 卤代烃类化合物如三氯乙烯，全氯乙烯。
- 硫化物如硫醇类，磺化物。
- 不饱和链烃如丁二烯，异丁烯。
- 酮和带一个羟基的醛类化合物包括丙酮，甲基酮和乙醛。
- 醇类如异丙醇，乙醇。
- 饱和链烃如丁烷，辛烷

除有机化合物外，PID 还能检测一些无机物，包括：氨，砷，磷化氢，硫化氢，氧化氮，溴，碘。

常见化合物对应 10.6eV 灯的 CF 修正值：

修正值 CF 表示 10.6eV 灯对不同化合物的响应灵敏度，CF 值越小的物质，检测灵敏度越高。重油的挥发组分中大部分物质的 CF 值小于 5，因此，利用 10.6eV 的固定式检测器对重油泄漏进行检测具有很高的灵敏度。

下表是部分 CF 值举例：更多数据可以查询 RAESystems TN-106。

英文名称	中文名称	CF	IP
Jet fuel JP-4	喷气机燃料, JP-4	1.00	<10.6
Jet fuel JP-5	喷气机燃料, JP-5	0.60	<10.6
Jet fuel JP-8	喷气机燃料, JP-8	0.60	<10.6
Kerosene	煤油, 火油	0.60	<10.6
Mesitylene	莢,1,3,5,-三甲基苯	0.35	8.41
Methoxyethanol, 2-	甲氧基乙醇	2.40	10.10
Methoxyethoxyethanol, 2-	甲氧乙氧基乙醇	1.20	<10
Methyl acrylate	丙烯酸甲酯	3.70	9.90
Methyl bromide	溴代甲烷	1.70	10.54
Methyl ether	甲基醚	3.10	10.03
Methyl ethyl ketone	甲基乙基酮,丁酮	0.86	9.51
Methyl ethyl ketone peroxide	过氧化甲乙酮	2.00	<10.6
Methyl hydrazine	单甲胂	1.20	8.00
Gasoline # 1	汽油 #1	0.85	<9.8
Gasoline # 2, 92 octane	汽油 #2, 92 辛烷	1.00	<9.8
Glutaraldehyde	戊二醛	0.80	<9.8
Heptane,n-	正庚烷	2.80	9.92
Hexamethyldisilazane, 1,1,1,3,3,3-	六甲基二硅氮烷	0.24	~8.6
Hexamethylene diamine(HMDA)	六次甲基二胺	1.00	<9
Hexane,n-	正己烷	4.30	10.13

重油的特点及检测意义

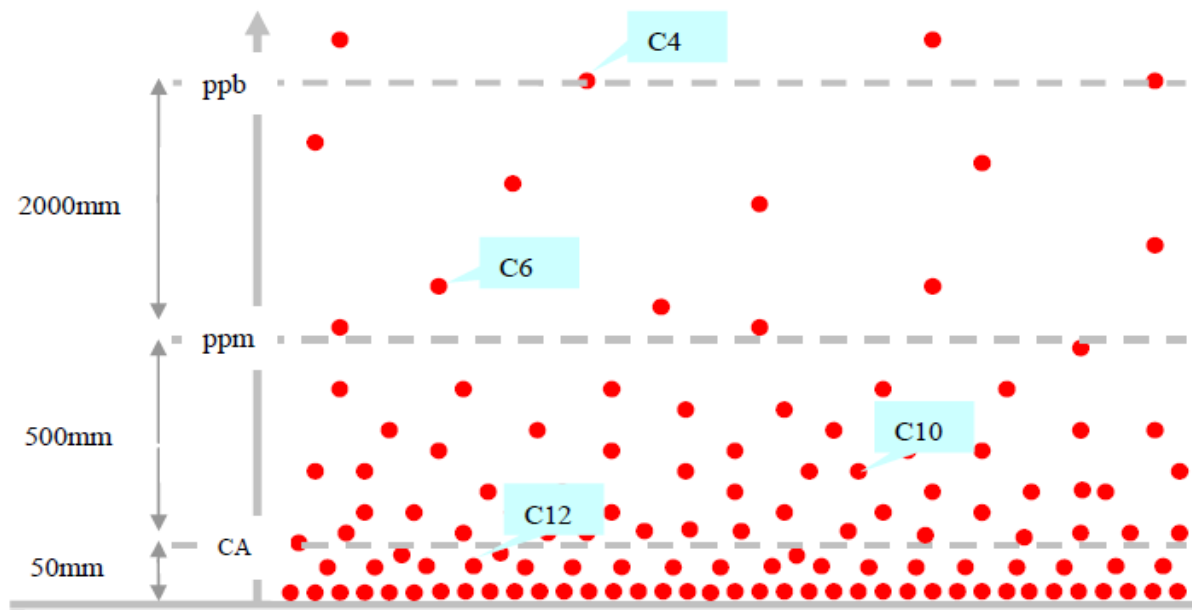
重油

所谓重油，就是非常规石油的统称，包括重质油、高粘油、油砂、天然沥青和油母页岩等。而经过 20 多年的发展，已在辽河油田、新疆油田、胜利油田、河南油田及海洋

油区建立五大重油开发生产区，稠油的产量已占国内原油总产量的 10%。世界重油地质储量相当于常规油气储量之和。随着世界经济快速发展和对石油需求的不断增长，常规石油储量日益减少，有着巨大勘探潜力和广阔发展前景的重油成为 21 世纪重要的能源资源之一。

重油是一种比重超过 0.93 的稠油，黏度大，含有大量的氮、硫、蜡质以及金属，基本不流动，开采和管道运输时，需要加热。由于重油的勘探、开发、炼制技术比较复杂，资金投入大，而且容易造成环境污染，因而重油工业的发展比较艰难。然而，面对 21 世纪常规油资源趋于减少的威胁，许多有识之士从长远出发，正孜孜不倦地研究新技术开发重油，使人类广泛利用这种资源的可能性不断增强。

重油的挥发特性



重油是多组分碳氢化合物的混合物，主要成分是长链烷基烃、长链环烷基烃、芳基烃，其中大部分挥发物的电离电位在 10.6eV 以下，仅少量的甲烷、氢气、二氧化碳等电离电位高于 10.6eV。PID 检测器可以检测大部分重油挥发组分，响应组份从 C4 至 C12 以上，同时，PID 检测灵敏度范围覆盖重油挥发扩散的整个区域。

重油挥发量与环境因素有关，特别是温度对挥发程度的影响很大，正常条件下重油的挥发量很小，除液面上方 50 毫米区域外，其它区域扩散的分子浓度基本都在 ppm 或 ppb 数量级，这就要求检测仪器的灵敏度在这个范围。本项目的目的是监控泵房输送设备的运行安全，及时发现意外泄漏，及时抢修运行中的设备，将设备故障的损失降低到最小程度。因此，在仪器检测范围的选择上主要考虑安全检测的需要，选择 1000ppm 的检测量程监控泵房间的气体浓度。

检测重油对安全生产的必要性

三高(凝点高、含蜡高、胶质高)原油，挥发性差，原油泄漏时所产生的挥发性气体达不到常规 LEL% 可燃气体检测仪显示最低下限值，更谈不上报警。国内诸多原油存储油库、输油站场基本都是安装传统的 LEL% 可燃气体检测仪，并不是说 LEL% 可燃气体检测仪不报警就是不准，而是由于其固有的检测原理，决定了其产品的适用性，例如：

2008 年 9 月 13 日，某单位一中间输油站输泵房驱动端发生泄漏，甩的满屋子都是原油，装于泵房内的两路可燃气体报警仪均未报警。

2009 年 1 月 8 日，某单位输油站原油外输泵房内污油罐发生溢罐，地面流的满是原油，而装于泵房内的两路可燃气体报警仪均未报警。

某泵站检测数据分析

泵站泵房布置 PID 检测器一台，LEL 检测器一台。分别安装在一号泵和二号泵头位置：



泵房状态数据

仪器检测数据与泵房状态对应表：

100ppm					
90ppm					
80ppm					
70ppm					
60ppm					
50ppm					
20ppm					
15ppm					
10ppm					
5ppm					
0ppm					
	通风	停风	保养	检修	大修

仪器检测数据与测试状态对应表：

100ppm					
90ppm					
80ppm					
70ppm					
60ppm					
50ppm					
20ppm					
15ppm					
10ppm					
5ppm					
0ppm					
	稳定	晃动	搅拌	密封晃动	密封搅拌

仪器检测数据与液面高度对应表：

100ppm					
90ppm					
80ppm					
70ppm					
60ppm					
50ppm					
20ppm					
15ppm					
10ppm					
5ppm					
0ppm					
	50mm	40mm	30mm	20mm	5mm

检测技术在重油管道泵房的应用



结束语

PID 检测技术与传统的催化检测技术相比较，具有以下特点。

1) 由于采用的是PID 检测技术，它对重油介质：难以挥发的大分子有机化合物的检测灵敏度和多组分混合物的广谱响应很好。

2) 采用紫外光学物理检测技术，对检测浓度没有严格限制，不会造成过载等因素对传感器的破坏。

3) 光学检测器无“中毒”现象，适应硫化物、卤化物、硅化物环境，传感器寿命长，具有长期的稳定性和精度，日常维护的工作量很小。

参考文献：

RAEsystems Technical Note TN-106

RAEsystems Application Note AP-203