

◇ 汪承灏院士八十生辰学术论文 ◇

## 声表面波气相色谱仪及其应用\*

何世堂<sup>†</sup> 刘久玲 刘明华 邵剑瑛

(中国科学院声学研究所 北京 100190)

**摘要** 声表面波气相色谱仪具有灵敏度高、色谱柱升温速度快( $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ )、体积小等特点,可实现痕量气体的广谱(挥发和半挥发性有机物)、快速( $< 5\text{ min}$ )、高灵敏度(ppb~ppt级)现场分析,在公共安全、环境监测、食品和药品检测等方面有广阔的应用前景。该文从仪器响应的机理分析、检测器设计、仪器研制及应用等方面出发介绍了我们的研究进展情况。

**关键词** 声表面波, 气相色谱, 传感器, 应用

中图法分类号: O429

文献标识码: A

文章编号: 1000-310X(2018)01-0001-07

DOI: 10.11684/j.issn.1000-310X.2018.01.001

## Surface acoustic wave gas chromatography and its application

HE Shitang LIU Jiuling LIU Minghua SHAO Jianying

(*Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

**Abstract** Surface acoustic wave gas chromatography(SAW GC) is a kind of portable gas analyzer. It has the characteristics of high sensitivity (ppb~ppt level) and fast heating rate of chromatographic column ( $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ). As a portable and fast gas analyzer, the SAW GC can achieve a broad-spectrum (Volatile and semi-volatile organic compounds), fast response ( $< 5\text{ min}$ ), high sensitivity (ppb~ppt level) for trace gases detection. And it has broad application prospects in public safety, environmental monitoring, food and drug testing. The purpose of this paper is to introduce the progress of our research of the SAW GC from the aspects of sensor response mechanism analysis, detector design, instrument development and application.

**Key words** Surface acoustic wave, Gas chromatography, Sensor, Application

2017-11-27 收稿; 2017-12-18 定稿

\*中国科学院科研装备研制项目(YZ201547)

作者简介: 何世堂(1958-), 男, 湖南平江人, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 声表面波技术。

<sup>†</sup> 通讯作者 E-mail: heshitang@mail.ioa.ac.cn

## 1 引言

声表面波气相色谱仪是基于声表面波传感器与气相色谱分离联用的有机气体分析仪,气相色谱将有机混合物分离成纯组分,由声表面波传感器进行定量检测,具有灵敏度高、色谱柱升温速度快( $\sim 20\text{ }^\circ\text{C/s}$ )、体积小等特点,可实现痕量气体的广谱(挥发和半挥发性有机物)、快速( $< 5\text{ min}$ )、高灵敏度(ppb~ppt级)现场分析<sup>[1-3]</sup>。声表面波气相色谱仪(SAW/GC)的具体检测过程如下(如图1所示,

分两步完成):在采样阶段(图1(a)),被测气体被富集在样品预浓缩微捕集阱中;在分析阶段(图1(b)),被富集的样品由载气带入气相色谱柱中,经由色谱柱实现不同组分气体在时间上的分离,即不同组分气体将在不同的时间从色谱柱出口流出(定性),然后通过控制色谱柱出口与SAW检测器表面的温度梯度,使分离出的不同组分气体依次冷凝在SAW检测器表面,SAW检测器利用器件表面对被测气体吸附而引起声表面波传播特性发生的改变,引起检测器系统的振荡频率发生变化,通过对频率变化量的检测完成对被测气体量的测量(定量)<sup>[4]</sup>。

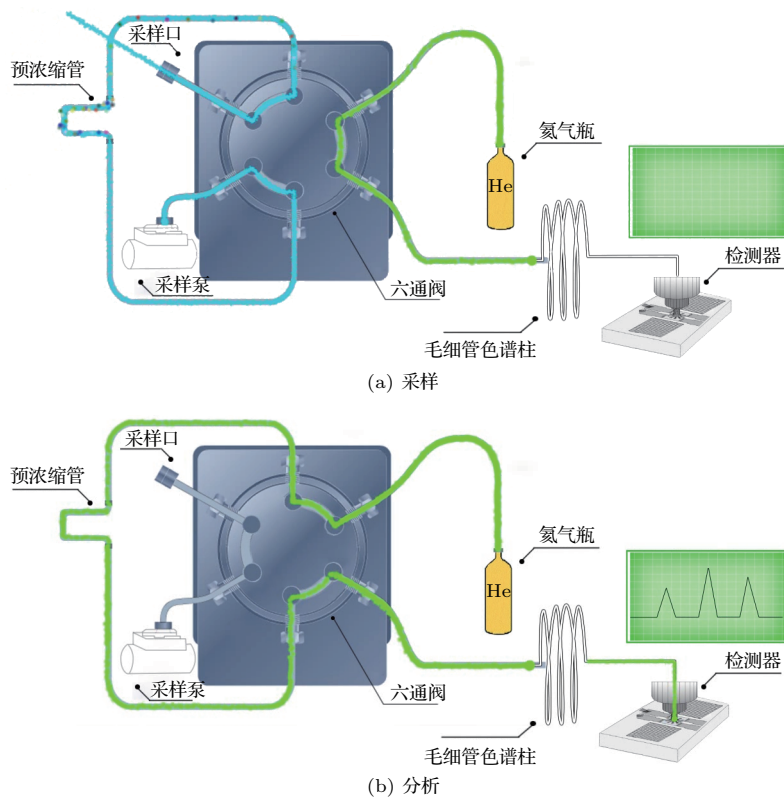


图1 声表面波气相色谱仪原理图

Fig. 1 Schematic of the SAW GC

本文主要从响应机理、检测器设计、仪器研制及应用方面对我们的研究进展进行介绍。

## 2 响应机理分析

### 2.1 检测下限分析

基于我们的理论分析,根据气相色谱的最小检出原理,响应信号峰高约为基线噪音的三倍作为检测限,结合研制的振荡器的结构及性能参数,推算了

该传感器的质量检测下限<sup>[5-6]</sup>:

$$m_{DL} = \frac{\Delta m}{K} = \frac{\rho s v_0^2 \times 3N_b}{k_c \times 2\pi \times f_0^2 \times K}, \quad (1)$$

在这里,SAW检测器工作频率 $f_0$ 为515 MHz(压电基片为ST-X石英),检测器的基线噪声 $N_b$ 为 $\pm 5\text{ Hz}$ ,粘滞系数 $\mu$ 取 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,密度 $\rho$ 为 $850\text{ kg/m}^3$ 时,SAW速度变化量与负载液膜归一化厚度变化量关系 $k_c$ 如文献[5]中图10(b)所示,SAW检测器上的敏感面积 $s$ 约为 $1.5\text{ mm}^2$ ,可计算出该条

件下能被检出的最小质量变化  $\Delta m_{\min}$  为 0.3 pg。再将待测气体吸附到 SAW 器件表面的吸附效率  $K$  代入式 (1)，则可求出这种条件下的质量检出限  $m_{DL}$ ，当完全吸附时质量检测下限最低，即为 0.3 pg，达到  $10^{-13}$  g 级别。不同吸附效率下估算的质量检测下限如表 1 所示。

表 1 不同吸附效率下估算的质量检测下限

Table 1 The calculated detection limit for formaldehyde for various adsorption efficiencies

吸附效率 $K$	10%	40%	70%	100%
质量检测下限 $m_{DL}/\text{pg}$	3.0	0.75	0.43	0.3

在这里，我们只考虑了液膜质量及粘滞性的效应，若考虑到液膜的弱导电性，以及对压电晶体表面应力等因素的影响，质量检测下限比上面计算的结果还要低。对比文献报道和国外同类型仪器的实验结果<sup>[7]</sup>，对不易挥发气体的检测下限达到 0.1 pg 量级，与我们的计算结果比较一致。

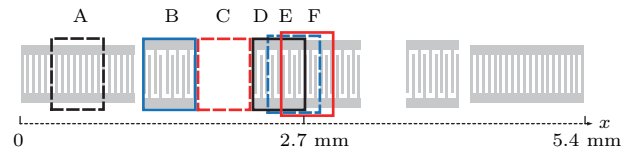
## 2.2 SAW 检测器表面不同区域灵敏度分析

我们以谐振器为例，分析了 SAW 检测器芯片不同区域的灵敏度。分析时，采用将 COMSOL 软件和 COM 理论相结合的方式，实现有限元方法和 COM 模型相结合。

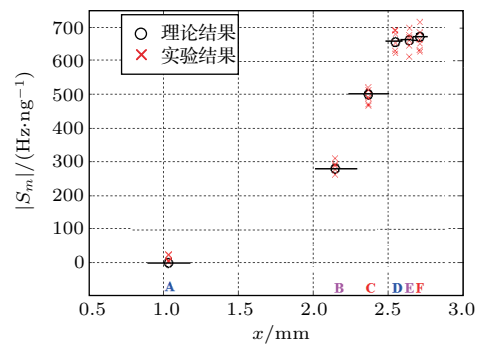
分析检测器表面不同区域的灵敏度时，首先利用 COMSOL 对空载半周期模型和负载半周期模型进行模态分析、谐响应分析和静态电容分析，依次得到相应周期结构的短路栅阵禁带边界频率、开路栅阵禁带边界频率和静态电容，进而分别得到空载周期模型的 COM 参量和负载周期模型的 COM 参量，然后将其分别代入 SAW 谐振器相应周期部分的  $P$  矩阵中进行级联，经数值计算获得 SAW 谐振器的频率响应，进而计算出负载前后的频率响应差，即得到负载引起的检测器频率变化量  $\Delta f$ 。再通过改变 SAW 谐振器表面负载沉积的区域位置，得到 SAW 检测器的频率响应随负载在表面不同区域位置的变化曲线。最后根据 SAW 传感器的质量灵敏度计算公式  $S_m = \Delta f/m$  ( $m$  为负载的质量)，可计算得到谐振器表面不同区域的质量灵敏度<sup>[6]</sup>。

对于图 2(a) 所示的 SAW 谐振器结构，换能器  $IDT_1$ 、 $IDT_2$ 、 $IDT_3$  和反射栅的指条数分别为 45、90、

45 和 400。中间换能器与两侧换能器之间的距离为  $22.25\lambda$ ，换能器与反射栅之间的距离为  $1.25\lambda$ ，声孔径为  $150\lambda$ 。质量负载区域如图 2(a) 中方框所示，负载位置沿  $x$  轴正方向分别取 A~F 等 6 个区域，负载大小均为  $x$  方向  $20\lambda$ 、 $y$  方向  $150\lambda$ 、高度 300 nm。由于谐振器的对称性，表面区域只取了一半。图 2(a) 中矩形在  $y$  方向上的尺寸仅为示意，实际的负载区域相同。根据上述方法计算所得的谐振器表面不同区域的质量灵敏度及相应的实验结果如图 2(b) 所示。



(a) SAW 谐振器及表面沿  $x$  轴正方向的 A~F 等 6 个负载区域



(b) SAW 谐振器表面不同区域的灵敏度

图 2 SAW 谐振器及表面不同区域的灵敏度

Fig. 2 The mass sensitivity for different surface areas of SAW resonator

从图 2 中可以看出，在中心 IDT 的 D~F 区域，其灵敏度基本一致，且为两侧 IDT 的 B 区域灵敏度的 2 倍多。反射栅的 A 区域对灵敏度的贡献很小。灵敏度最优化区域集中在器件的中心位置。

## 3 功能结构设计

### 3.1 SAW 检测器设计

SAW 传感器探头作为振荡器的频率控制元件，其性能直接影响振荡器的频率稳定度。根据 SAW 振荡器的频率稳定性原理<sup>[8-9]</sup>，SAW 检测器的品质因子 ( $Q$  值) 及插入损耗大小直接影响到振荡器的短期频率稳定度， $Q$  值越小、插入损耗越低，则振荡器的短期频率稳定度越高。通常 SAW 探头的器件结构大致有两种，一种是 SAW 延迟线，另外一种即

是SAW谐振器。对于延迟线结构而言,容易提供较大的区域用于涂敷敏感膜,但是这种结构的器件损耗较大,间接影响振荡器的频率稳定度;SAW谐振器具有高品质因子和低损耗的特点,由它作为频控元件组成的振荡器容易起振,但谐振器很难提供敏感膜成膜所需要的区域,对于不需制作化学膜的传感终端,具有较大优势。

基于声表面波气相色谱仪(SAW/GC)的检测原理是使分离出来的气体快速冷凝在SAW检测器表面,然后由SAW检测器进行检测,不需要检测器

表面有镀敏感膜的区域,考虑上述损耗及Q值对频率稳定度的影响,在这里检测器采用谐振器结构。对谐振型检测器,根据2.2节针对谐振器不同区域敏感度的理论分析可知,要想获得好的灵敏度,需将待测气体尽量全部冷凝在敏感度最好的中心区域,综合考虑GC柱出口的尺寸,我们的检测器确定为中心频率在500 MHz左右的1-3模式谐振器结构。同时为了提高振荡器的频率稳定度,基片材料选择频率温度系数接近为0的ST-X石英(Euler角为(0°, 132.75°, 0°)。图3为SAW器件结构,图4为其频响曲线。

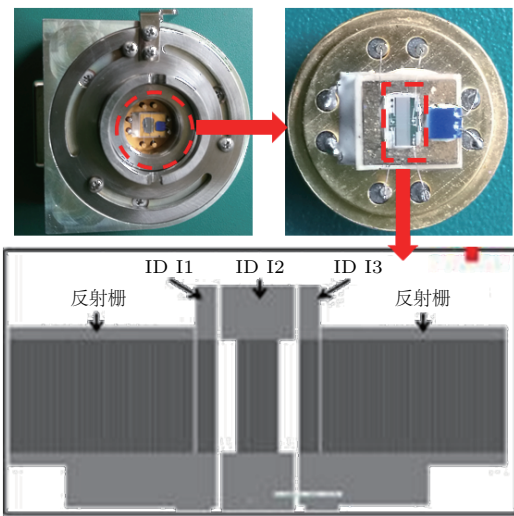


图3 SAW器件结构

Fig. 3 SAW device structure

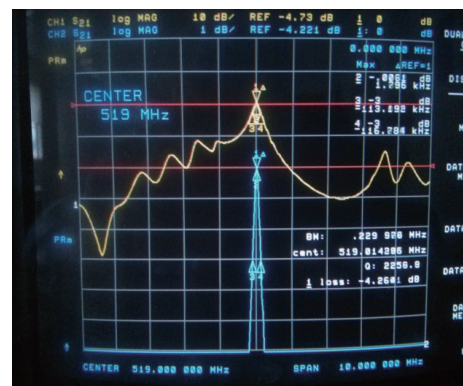


图4 SAW谐振器的频响曲线

Fig. 4 Frequency response of SAW resonator

### 3.2 系统设计与仪器研制

总体功能构造如图5所示:它由进样富集和色

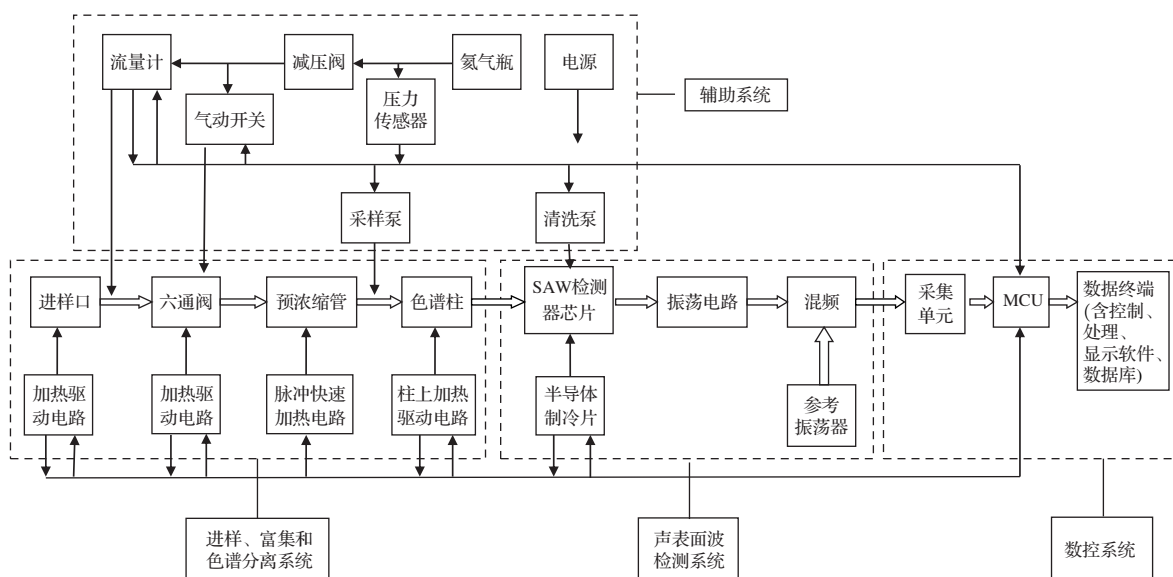


图5 仪器总体功能构造框图

Fig. 5 Overall functional block diagram of the instrument

谱分离系统、声表面波检测系统、数控系统和辅助系统等五大系统组成。前两部分是实现气体分析的核心，数控系统是仪器智能化控制的必要功能，辅助系统是仪器实现工程化的基本组成部分。仪器照片如图6所示。

采用正己烷至正十四烷9种正构烷烃对试验装置的分​​离效果进行了评价，完全分离时间小于7 s，结果见图7。用十七烷评价了仪器的检出限，进样20 pg，响应3738(见图8)，减去甲醇空白响应697后为3041；基线噪声30，得出检出限为0.59 pg，与前面的理论预计相符。

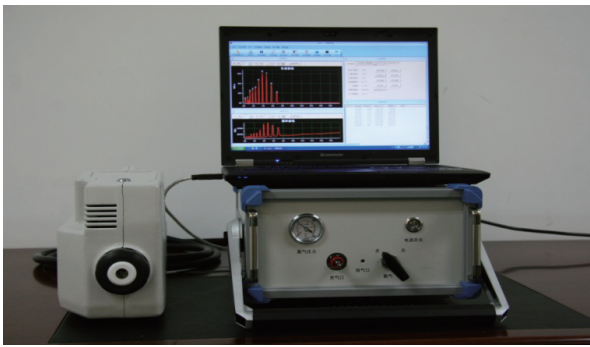


图6 仪器照片

Fig. 6 Photo of the instrument

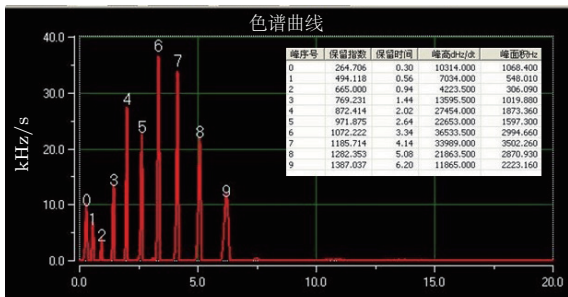


图7 正构烷烃分析结果

Fig. 7 Software showing SAW GC response of n-Alkanes

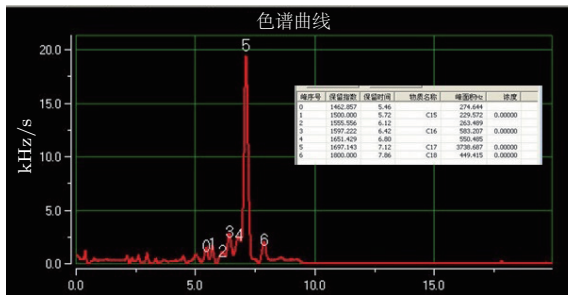


图8 进样20 pg正十七烷分析结果

Fig. 8 Response of 20 pg n-Heptadecane injection

#### 4 声表面波气相色谱仪的应用<sup>[10-13]</sup>

声表面波气相色谱仪具有分析快速、便携、仅需一种载气、操作简便等特点，适合分析沸点范围在60~400 °C的气体，最低质量检出限为pg量级。基于这些特点，声表面波气相色谱仪的应用广泛，尤其适合在与国计民生相关的公共安全、环境监测、食品和药品检测。

##### 4.1 在公共安全方面的应用

爆炸物监测是保障公共安全的重要技术手段。1.01 mg/mL TNT标准溶液顶空进样分析得到的响应如图9所示，保留指数1719。

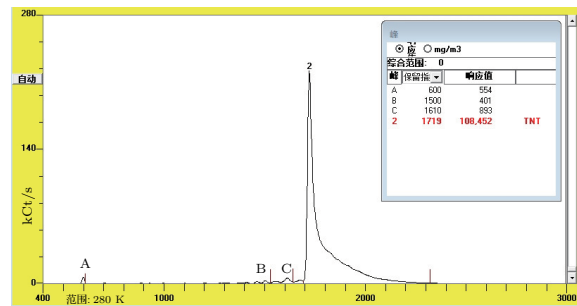


图9 1.01 mg/mL TNT标准溶液顶空进样

Fig. 9 Response of 1.01 mg/mL TNT Standard solution headspace injection

##### 4.2 在毒品检测方面的应用

毒品定量分析以实验室设备为主，包括气相色谱仪、气相色谱/质谱联用仪、液相色谱仪；现场检测以试剂盒为主，检测限：50~300 ng/ml。用声表面波气相色谱仪可以用于现场检测：物流环节、地下制毒工厂、吸毒人员甄别。图10是-15°C制毒现场毒品测试结果。

##### 4.3 在人体气味分析方面的应用

在刑事侦查中，经常需要通过对人体气味个体特征的识别进行侦缉。基于此，通过人体气味成分的分析，找出性别、不同年龄、不同民族、不同地域、不同饮食习惯对人体气味的影​​响，从而进行不同类型人群鉴别；找出人体气味个体的特征，为刑事侦查提供另一种途径。图11是两个人的手部气味的对比，从图中看出存在明显的差异。

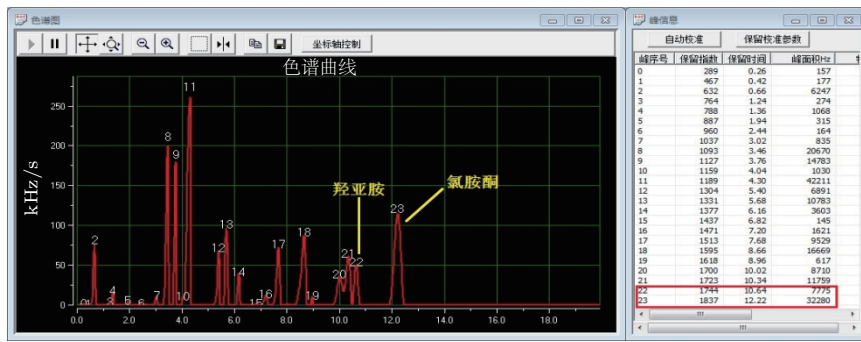


图10 -15°C制毒现场毒品测试结果色谱图

Fig. 10 SAWGC response of vapor of drug production site at -15°C

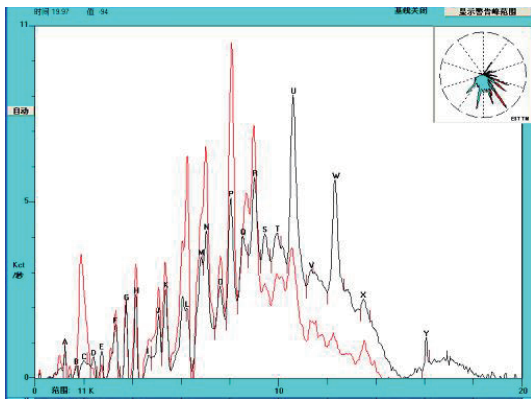


图11 两个人手部气味的色谱图对比

Fig. 11 Chromatograms of hand odor from two persons

#### 4.4 在水污染监测方面的应用

GB3838-2002地表水环境质量标准规定检测的有机物60多种, 采样声表面波气相色谱仪和顶空进样20 mL可检测的有机物34种。图12给出了50 ppb水中二甲苯的分析结果。

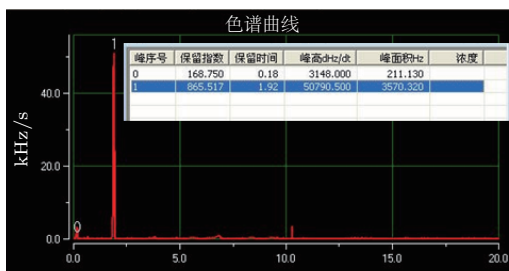


图12 50 ppb水中二甲苯的分析结果

Fig. 12 Analysis result of 50 ppb dimethylbenzene in water

#### 4.5 在中药检测方面的应用

中药材质量的核心问题是有效成分有无和含量高低的问题, 中药质量监管是基本药物质量监控的重点和难点, 基于声表面波气相色谱仪的中药

特征成分确定是实现现场快速筛查的基础。图13为利用声表面波气相色谱仪对5种中药麝香样品检测的极坐标图谱, 结果显示: 四种麝香正品都含有保留指数为1849的主峰, 但是不同产地样品主峰的含量有很大差别。人工麝香主峰含量最多, 且不含保留指数986、1081的峰; 伪品(图13(e))不含有该特征峰。

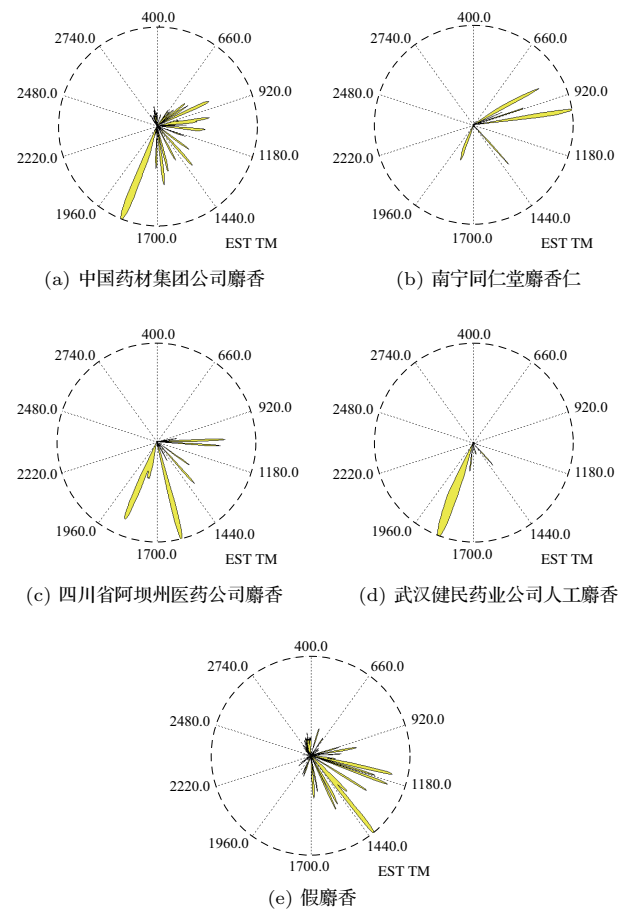


图13 5种中药麝香样品检测的极坐标图谱

Fig. 13 Chromatographic fingerprints of 5 kinds of musk samples

## 5 结论

本文介绍了声表面波气相色谱仪及其应用的研究进展情况。由于其具有灵敏度高、色谱柱升温速度快( $\sim 20^\circ\text{C}/\text{s}$ )、体积小,可实现痕量气体的广谱(挥发和半挥发性有机物)、快速( $< 5 \text{ min}$ )、高灵敏度(ppb~ppt级)现场分析的特点,在公共安全、环境监测、食品和药品检测等方面有广阔的应用前景。但是,要实现上述目标,在分析方法研究方面还需要做大量的工作。

## 参 考 文 献

- [1] 何世堂, 王文, 李红浪. 声表面波传感器的研究进展 [M]// 程建春, 田静. 创新与和谐—中国声学进展. 北京, 科技出版社, 2008: 282–309.
- [2] Watson G, Horton W, Staples E. Gas chromatography utilizing SAW sensors[C]. Proc. IEEE Ultras. Sym., 1991, 1: 305–309.
- [3] 朱宏伟, 邵剑瑛, 陆艳艳, 等. 基于声表面波气相色谱仪的2,4,6-三硝基甲苯现场快速检测 [J]. 中国人民公安大学学报: 自然科学版, 2017, 23(2): 49–52.
- [4] Liu J L, Wang W, Li S Z, et al. Advances in SAW gas sensors based on the condensate-adsorption effect[J]. Sensors, 2011, 11(12): 11871–11884.
- [5] 何世堂, 王文, 刘久玲, 等. 声表面波气体传感器研究进展 [J]. 应用声学, 2013, 32(4): 252–262.  
He Shitang, Wang Wen, Liu Jiuling, et al. Research progress of surface acoustic wave based gas sensors[J]. Journal of Applied Acoustics, 2013, 32(4): 252–262.
- [6] Hao W C, Liu J L, Liu M H, et al. Mass sensitivity optimization of a surface acoustic wave sensor incorporating a resonator configuration[J]. Sensors, 2016, 16(4): 562–576.
- [7] Watson G W, Staples E J, Viswanathan S. Real time chemical process measurements using a multi-port GC/SAW system[C]. AIChE Pharmaceutical Area 15B Topical Program Proceedings, San Francisco, CA, 2003.
- [8] Lewis M F. Some aspects of SAW oscillators[C]. IEEE Conference on Sonics and Ultrasonics, Monterey, California, 1973.
- [9] 武以立, 邓盛刚, 王永德. 声表面波原理及其在电子技术中的应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- [10] Staples E J. Analysis of odors from explosives using an electronic nose[EB/OL]. [2017-11-20]. [http://www.estcal.com/techpapers/odors\\_of\\_explosives.doc](http://www.estcal.com/techpapers/odors_of_explosives.doc).
- [11] 王淳浩, 王彦吉, 孟品佳, 等. 犯罪现场人体气味鉴别的研究进展 [J]. 中国人民公安大学学报: 自然科学版, 2007, 13(3): 1–6.
- [12] Staples E J. Detecting nitro-explosives with the z nose [EB/OL]. [2017-11-20]. <http://www.estcal.com/blog/detecting-nitro-explosives-znoser>.
- [13] Watson G W, Staples E J, Viswanathan S. Performance evaluation of a surface acoustic wave analyzer to measure VOCs in air and water[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2003, 22(3): 215–226.