

# 微型特种气相色谱仪与荧光传感器研究

耿旭辉<sup>1\*</sup>, 关亚风<sup>1,2</sup>

(1.中国科学院大连化学物理研究所微型分析仪器研究组, 辽宁省深海组分探测技术重点实验室, 辽宁 大连 116023; 2.中国科学院深海科学与工程研究所, 海南 三亚 572000)

**摘要:** 研制出我国首套空间站双通道气相色谱仪, 在线监测舱内VOCs, 保障航天员在轨安全生存, 已实现在轨稳定运行, 经成果鉴定为: 关键部件的性能以及体积、重量、功耗等指标达国际领先水平。与中科院深海所联合研制出: 我国首套4500 m级深海原位气相色谱仪, 最大潜深1637 m, 获得了不同沸点组分含量的半定量数据; 系列我国首套4500 m级深海原位荧光传感器, 最大潜深3961.9 m, 测量了海洋剖面色氨酸、CDOM和叶绿素a的浓度; 经第三方测试, 传感器的检测限优于国际上同类产品3.5~10倍; 系列深海原位荧光传感器在1384 m深南海海底总工作时长超过40天, 均获得了有效数据。

**关键词:** 高灵敏; 小型; 荧光检测器; 深海

## Miniaturized Specialized Gas Chromatography and Fluorescence Sensor Research

Xuhui Geng<sup>1\*</sup>, Yafeng Guan<sup>1,2</sup>

(1.Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, Laboratory of Micro-instruments for Analytical Chemistry, Key Laboratory of Deep-sea Composition Detection Technology of Liaoning Province, Liaoning, Dalian 116023; 2.Institute of Deep-sea Science and Engineering, CAS, Hainan, Sanya 572000)

**Abstract:** China's first dual-channel gas chromatograph (GC) in the China Space Station has been developed to monitor VOCs in the cabin on-line to ensure astronauts' survival. The instrument has been stable operation in the CSS and has been appraised as achieving internationally leading performance, volume, weight, power consumption, and other indicators for key components. China's first 4500m deep sea in-situ GC has been developed jointly with the Institute of Deep Sea Science and Engineering, CAS. The instrument has undergone sea trials, reaching a maximum depth of 1,637 m, and semi-quantitative data on components with various boiling points has been obtained. China's first series of 4500m deep sea in-situ fluorescence sensors has been developed jointly with the IDSSE, CAS. The sensors have undergone sea trials, reaching a maximum depth of 3961.9 m, to measure tryptophan, chlorophyll A, and CDOM concentrations in the ocean profile. After third-party testing by the National Marine Environmental Monitoring Center, the sensors have limits of detection 3.5-10 times lower than similar international instruments. The sensors have been working for over 40 days at a depth of 1384 m in the South China Sea.

**Keywords:** high sensitivity; miniature; fluorescence sensor; deep sea

## 1 研究背景

空间站是一个密闭的空间，常年的人员活动、科学实验会释放挥发性有机物进入空气中，危害航天员的生命健康。在线监测空间站舱内空气中成分，判断环境是否存在异常、空气质量是否符合安全标准，是航天员的生命健康的重要保障。团队研制的双通道气相色谱仪可在线监测空间站舱内空气中微量挥发性有机物的种类和浓度，作为空间站环控生保分系统的重要部组件，为航天员生命安全和载人空间站飞行试验任务的顺利开展提供有力保障。

深海中蕴藏着丰富的资源，原位定量测量深海中气体及溶解物成分及含量，可为后续深海地球化学和生物等科学研究，以及能源勘探等工程技术奠定原位探测技术基础，具有重要意义。针对深海中气体检测，团队研制了深海原位气相色谱仪，用于原位定量测量深海中单体挥发性有机组分和各类气体成分。

有色溶解有机物（chromophoric dissolved organic matter, CDOM）是存在于各类水体中的含有腐殖酸、富里酸、氨基酸和芳烃聚合物等物质的溶解性有机物。开展CDOM分布研究能够更好地确定其来源及组成，对揭示海洋碳循环变化规律和海洋生态系统特征有重要意义。深海中叶绿素a的浓度，则反映了深海中浮游植物生物量或现存量，是计算初级生产力的基础。团队自21世纪初开展高灵敏荧光检测器及应用研究，并针对深海应用需求研

制了三种4500 m级深海荧光传感器，分别是深海原位叶绿素、有色溶解有机物（CDOM）和微生物荧光传感器，可为海洋生物、物理海洋等学科研究提供重要数据。

## 2 研究内容

### 2.1 空间站气相色谱仪

气相色谱技术是现代实验室分析气体和挥发性有机物的主流技术之一，在石油化工和精细化工、制药、食品、环境保护、国防安全、科学研究等多领域都得到了广泛应用。团队基于国内的加工技术、原材料和元器件，基于国内工业基础，先后攻克了抗宇宙射线长期辐射、抗氧化、高灵敏、长寿命微池固态热导检测器、气体中微量有机组分的高效长寿命富集—热解析组件、小型化气动型六通进样阀组件、毛细管色谱柱程序升温均温加热组件等关键器部件，成功研制国产空间站气相色谱仪（图1），其双通道独立工作，一次采样可同时分析50多种有机组分，也可与质谱仪联用，在线监测舱内空气中微量挥发性有机物。

第一套双通道气相色谱仪于2021年4月29日随天和核心舱发射升空，于5月7日开机自检并标定，于5月9日开始测量工作，在天和核心舱内已平稳运行近两年，在轨分析结果与地面实验室相符。第二套双通道气相色谱仪于2022年7月24日随问天实验舱一同搭载长征五号B遥三运载火箭入轨服役。

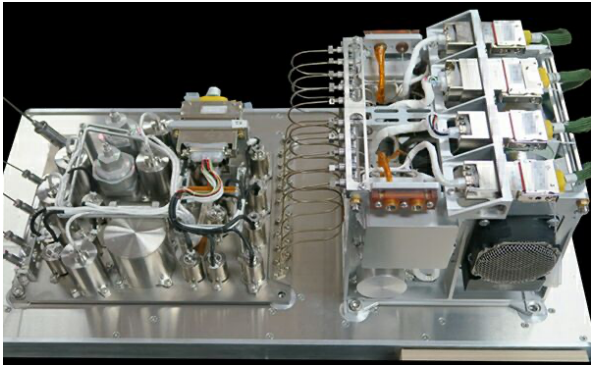


图1 双通道空间站气相色谱仪样机

## 2.2 4500 m级深海原位荧光传感器

研究团队与中国科学院深海科学与工程研究所（简称“深海所”）联合研制出系列我国首套4500 m级深海原位荧光传感器，包括深海原位示踪剂荧光传感器、叶绿素荧光传感器、微生物荧光传感器和CDOM荧光传感器。

深海原位示踪剂荧光传感器于2019年3月在印度洋2450 m海底热液喷口海试成功<sup>[1]</sup>，测量了冷泉、热液羽流扩散及潜流流向(图2)。经第三方测试，传感器检测限1 ng/L罗丹明B，优于国外同类产品数倍。

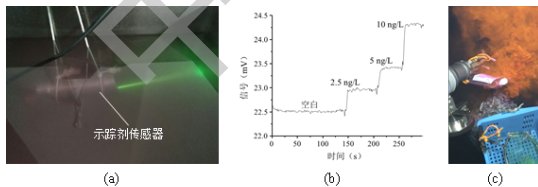


图2 深海原位示踪剂荧光传感器实物图 (a)、测试数据图 (b) 和海试现场照片 (c)

2020年8月14日至9月7日，深海原位CDOM荧光传感器和叶绿素荧光传感器搭载深海勇士号载人

潜器在南海科考航次中海试成功<sup>[2]</sup>（图2），传感器共进行8次海底试验，最大潜深3961.9 m。在本次海试中，该两类荧光传感器分别测量到了从海平面到海底整个剖面的CDOM和叶绿素a的浓度（图3），为海洋生物、物理海洋等学科研究提供了重要数据。两类荧光传感器均采用行业认可的标定方法，经比对，测量结果与文献报道的船载光谱仪对该海域的测量数据相吻合<sup>[2]</sup>，包括剖面浓度变化趋势、拐点深度和绝对浓度，证明了两类荧光传感器的测量及标定准确性。

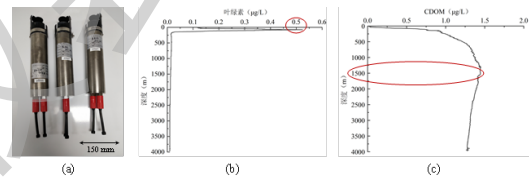


图3 深海原位叶绿素和CDOM荧光传感器实物图 (a)、南海剖面叶绿素浓度曲线图 (b) 和CDOM浓度曲线图 (c)

2022年4月28日至6月6日，三种深海原位荧光传感器在南海科考航次中，搭载深海原位实验室进行了24次海底试验，最大潜深1833 m，并在海底连续工作7天（图4）。其中，深海原位微生物荧光传感器测量了从海平面到海底整个剖面的微生物（色氨酸）的浓度，与文献报道结果相吻合<sup>[3]</sup>，包括剖面浓度变化趋势、拐点深度和绝对浓度，表明该传感器的测量及标定精度良好。

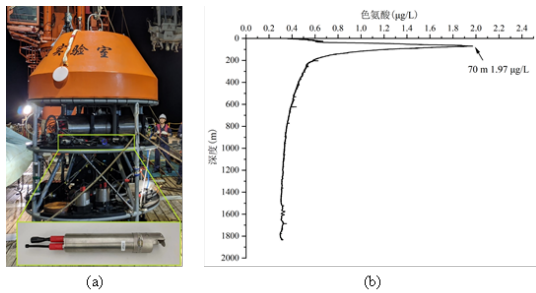


图4 深海原位荧光传感器搭载深海原位实验室实物照片 (a) 和南海剖面微生物(色氨酸)浓度曲线 (b)

2022年10月至12月,系列深海原位荧光传感器在南海科考航次中搭载深海原位实验室开展海试任务,用于测量从海平面到海底整个剖面的叶绿素、CDOM和色氨酸的浓度,同时配合原位实验室坐底在某重点海域连续长期监测目标物质的浓度,支撑深海资源勘探和环境监测,最大潜深1378 m,传感器总工作时长超过40天(我国首次),均工作正常并获得了有效数据,表明三种深海原位荧光传感器在深海海底原位工作中,具有优良的长期连续稳定性。央视新闻频道CCTV-13对本次海试的系列深海原位荧光传感器进行了报道<sup>[4]</sup>。

### 2.3 4500 m级深海原位气相色谱仪

深海原位气相色谱仪可原位定量测量深海中单体挥发性有机组分和各类气体成分。团队与中科院深海所联合研制出我国首套4500 m级深海原位气相色谱仪。

2020年8月14日至9月7日,深海原位气相色谱仪搭载深海勇士号载人潜水器在南海科考航次中共开展2次海底试验,最大潜深1637 m。该次海试成功验证了深海原位气相色谱仪的工作原理及工程应

用的可行性,获得了不同沸点组分含量的半定量数据(图5)。

为后续深海地球化学和生物等科学研究,以及能源勘探等工程技术奠定了原位探测技术基础。2022年11月,深海原位气相色谱仪搭载深海原位实验室在南海进行了海底试验,最大潜深1384 m,获得了有效数据。

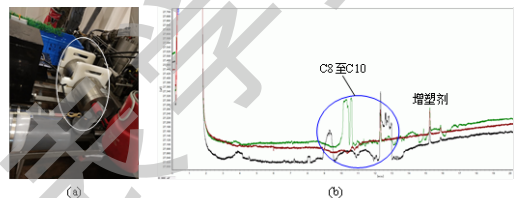


图5 深海原位气相色谱仪实物图 (a) 和海试测试谱图 (b)

## 3 结论

空间站气相色谱仪的研制成功,有力地保障了宇航员的生命安全。经成果鉴定,空间站气相色谱仪设计合理、技术先进,综合性能达国际先进,其中检测器、色谱柱均温加热组件和富集—热梯度快速热解析组件的性能,以及体积、重量、功耗等指标达到国际领先水平。空间站气相色谱仪的成功研制不仅为确保我国航天员长期驻留空间站的健康安全提供了关键保障设备,也提高了我国色谱仪关键部件设计水平,具有广阔的应用前景。

经权威部门第三方测试,CDOM传感器检测限8.5 ng/L硫酸奎宁,叶绿素传感器检测限0.5 ng/L叶绿素a,检测灵敏度均比国外同类产品高数倍。微生物传感器经第三方测试,对色氨酸检测限0.03 μg/L,与国外同类高端产品水平相当。多次海试及

海底长期原位实验证明，三种深海原位荧光传感器具有优良的长期连续在深海海底原位工作稳定性。三种4500 m级深海原位荧光传感器和深海原位气相色谱仪有望为我国深海资源勘探及科学研究发挥重要作用。

#### 参考文献：

- [1] 刘万生. 国内首台 4500 米级深海原位荧光传感器海试成功  
[EB/OL].2019[2023.5.17].<https://news.sciencenet.cn/htmlnews/2019/12/434239.shtml?id=434239>.
- [2] Frédéric C, Marc T, Florent B, et al. A New Glider-Compatible Optical Sensor for Dissolved Organic Matter Measurements: Test Case from the NW Mediterranean Sea [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2017, 4.
- [3] Yamashita Y, Tsukasaki A, Nishida T, et al. Vertical and horizontal distribution of fluorescent dissolved organic matter in the Southern Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 106 (3-4): 498-509.
- [4] <https://tv.cctv.com/2022/10/25/VIDEWWjV17H6YafWQxZJV0PU221025.shtml> [EB/OL].