

大气固定污染源低浓度颗粒物采样及分析技术研究进展

孙焱婧, 胡敏

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 简述了我国现阶段大气固定污染源颗粒物监测中遇到的问题及低浓度颗粒物采样与分析技术研究的必要性, 归纳了国外低浓度颗粒物采样分析技术要点, 包括大体积采样、滤筒上游采样设备堆积颗粒物的回收、有效称重步骤的确立等, 并对我国开展低浓度颗粒物采样及分析技术研究提出了相关建议。

关键词: 大气固定污染源; 低浓度颗粒物; 大体积采样; 分析

中图分类号: X831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006 - 2009(2008)06 - 0013 - 03

Development of Sampling and Analytical Technology on Low Concentration Particulate Matters Emitted from Stationary Sources

SUN Yan-jing, HU Min

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: The issue was quite concerned about the particulate matters monitoring of stationary sources at the present stage in China. The necessity was described to research sampling and analysis technology of particulate matter at low concentration. The relative suggestions were proposed for the research about sampling and analysis of particulate matters at low concentration according to key sampling and analysis technologies of foreign countries such as high-volume sampling, recovery of deposits upstream of the filter and validated weighing procedure.

Key words: Atmospheric polluting stationary sources; Low concentration particulate matters; High-volume sampling; Analysis

随着环境管理日趋严格及环境污染治理技术不断进步, 大气固定污染源颗粒物允许排放限值越来越低, 颗粒物手工采样重量法逐渐暴露出不能准确测量和不适应测定低浓度颗粒物的缺陷。在颗粒物监测过程中可能会遇到以下问题: 能否准确测定低浓度颗粒物; 监测技术是否适当; 如何清洗沉积于采样嘴的颗粒物; 实验室称重的质量误差等。因此, 大气固定污染源所排放的低浓度颗粒物采样及分析技术逐步成为环境监测领域的研究热点。

1 低浓度颗粒物采样及分析技术研究的必要性

目前, 全国大气污染源自动监测工作已全面开展, 针对脱硫后管道内颗粒物浓度低、温度低、湿度高的“二低一高”状况, 现有的采样及分析标准方法无法准确对在线监测仪器标定和校核。此外, 由

于近年来企业对环境保护日益关注, 除尘设备(静电除尘器、布袋除尘器)除尘效率日益提高, 燃烧清洁能源锅炉逐步普及, 固定污染源排气管道内颗粒物的排放质量浓度可低于 50 mg/m^3 。就全国而言, 绝大部分 30 万 $\text{kW} \cdot \text{h}$ 机组以上的电厂采用了静电除尘器和脱硫除尘技术, 颗粒物排放质量浓度已降低至约 30 mg/m^3 , 有些甚至低于 10 mg/m^3 。

我国现阶段颗粒物监测方法采用《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157 - 1996), 严格意义而言, 该方法仅适用于颗粒物质量浓度高于 50 mg/m^3 的情况, 测定低于 50 mg/m^3 的颗粒物时误差较大。另外, 该方

收稿日期: 2007 - 12 - 24; 修订日期: 2008 - 10 - 08

作者简介: 孙焱婧 (1982—), 女, 上海人, 助理工程师, 硕士, 主要从事大气污染源环境监测管理工作。

法规定颗粒物捕获介质为滤筒,由于滤筒本身自重较大,在低浓度颗粒物采样和分析中,无法准确定量,不可避免的误差将降低颗粒物采样准确度,并对测定结果产生较大影响。

现阶段,我国尚无针对低浓度颗粒物采样和分析的技术和规范。因此,为了满足今后管道内低浓度颗粒物采样的要求,以及校准和验收安装在低浓度排放管道上的烟气排放连续监测系统,研究、制定测定低浓度颗粒物的手工方法及与之配套的仪器标准十分必要。

2 国外研究进展

国外发达国家在低浓度颗粒物的采样及分析技术方面已开展了研究。国际标准化组织(ISO)、美国国家标准学会(ANSI)、美国环境保护局(USEPA)均有相应的针对管道内低浓度颗粒物采样的方法标准,包括: ISO 12141 - 2002: Stationary source emissions—Determination of mass concentration of particulate matter(dust) at low concentrations—Manual gravimetric method [固定源排放——在低浓度时颗粒物(粉尘)的质量浓度测量——手工重量分析法](以下简称 ISO 12141 方法); ISO 9096 - 2003: Stationary source emissions—Manual determination of mass concentration of particulate matter(固定源排放——颗粒物质量浓度的手工测定); ANSI/ASTM D 6331 - 98 (Reapproved 2005): Test method for determination of mass concentration of particulate matter from stationary sources at low concentrations (Manual gravimetric method) [在低浓度下测定固定源排放的颗粒物浓度的试验方法(手工重量分析法)](以下简称 ANSI 方法); USEPA method 5 I Determination of low level particulate matter emissions (低浓度颗粒物排放测定)(以下简称 USEPA 方法)^[1-4]。

ANSI 和 ISO 发布了大体积采样的新方法。ANSI 方法规定了采集颗粒物到滤纸上的质量最小比值,并应用了空白滤纸和专门的称量技术; ISO 12141 方法使用了针对低浓度颗粒物的清洗及称量方法,可大大降低采样和分析过程中的误差; USEPA 方法可测定低浓度颗粒物。总之,在测定低浓度颗粒物时,可通过 3 种方法提高测量准确度: 规范、有效称量; 在常规采样速率下延长采样时间; 在常规采样时间内提高采样速率^[1]。

2.1 大体积采样

ISO 12141 方法特别强调了大体积采样技术在低浓度颗粒物测量中的应用,适用于标准条件下烟气颗粒物质量浓度低于 50 mg/m^3 的情况。方法规定,为使测试结果有效,取样时收集的颗粒物质量必须大于滤筒总体空白值的 5 倍。在这种情况下,通常使用高流量采样技术或延长采样时间。CEN 合作实验数据表明,将采样持续时间延长至 60 min 或 90 min,将大大提高测量的再现性,大体积采样方法可用于测量颗粒物质量浓度为 5.6 mg/m^3 的情况^[1]。ANSI 方法提出,在进行低浓度颗粒物测试时,整个测试过程应尽可能只使用 1 个滤筒累积采样,从而提高测量准确度^[3]。

2.2 滤筒上游采样设备堆积颗粒物的回收

实验表明,采样后颗粒物可能堆积于滤筒上游的采样设备。有试验发现,当垃圾焚烧炉采集的气体颗粒物质量浓度约为 5 mg/m^3 时,滤筒上游堆积的颗粒物通常占总量的 10% ~ 30%^[1]。颗粒物堆积可能与采样设备的设计、烟气颗粒物的性质有关,但是目前尚无有效方法将堆积的颗粒物降低到可以忽略的水平。为此 ISO 12141 方法和 ANSI 方法规定,测定低浓度颗粒物时,必须回收、称重滤筒上游采样设备上堆积的颗粒物^[1,3],滤筒增加的质量与从采样设备上收集的堆积颗粒物质量之和才是烟气样品中所含颗粒物质量。为了对滤筒上游堆积颗粒物称重,必须有一定的清洗方法将其回收。

清洗需要以下试剂和容器: 水洗溶液,包括纯净水(经电解过滤)和丙酮(沉淀物质量浓度低于 10 mg/L); 干净的容器,便于储存、携带水洗溶液; 塞子(不与丙酮反应),用于密封采样管。

清洗步骤如下: 仔细用水清洗采样嘴的内表面、弯头、滤筒支架的上游部分,将水洗溶液收集至储存容器,并避免将外部的颗粒物倒入容器,重复两次,然后用丙酮清洗,并收集至同一储存容器; 清洗采样管,密封一端,灌入足量的水(1/3 或 1/2 采样管体积)湿润并清洁管壁,然后密封采样管的另一端,沿轴线旋转、倾斜采样管数次进行清洗,将水倒入储存容器后用丙酮清洗,并再次用水清洗,重复上述步骤; 采样后回收滤筒上游堆积颗粒物时不可使用机械清洁,但必须在测试开始前机械清洁、水洗设备; 将水洗溶液蒸发、称重,即可获得滤筒上游堆积颗粒物的质量^[1,3]。

2.3 有效称重步骤的确立

颗粒物浓度由滤筒质量差推算,往往需要几天时间,应避免称量失误。造成称量失误的主要原因有天平更换、待称重部分温度不平均、气压变化等^[1,5-6]。称重误差不仅与天平性能有关,还与整个称重过程有关。因此,测量前应确保称量过程有效,在称重前后使用同样的天平、对滤筒和称量容器反复称重等措施均可减少误差。

(1)样品预处理:在实验室用烘箱以采样温度烘干每个滤筒,时间为 2 h,取出放入干燥器中冷却至室温后,称重至 0.1 mg 精度,记录数据,再将称重好的滤筒放入清洁的滤筒玻璃存放器皿中^[1,3]。

(2)称重:在合适的天平上称重滤筒,至 0.1 mg 精度;在称重前用标准砝码校准天平,再次称重经预处理的滤筒和套管时,应注意避免污染,同时记录房间内的环境情况;当称量大体积的部件如广口瓶时,温度和气压会影响表观质量,此时可反复称量滤筒、滤筒支架、储存容器等部件,得到参比质量,从而进行称重校正;注意相关部件的称重,如滤筒材料或颗粒物的吸湿特性可能会导致质量增加。因此,从干燥器中取出待称重部件后应在 3 min 内完成称重。在第 1、2、3 分钟时分别读取数据,若发现数据有显著增加,则应将待称重部件放回干燥器中再干燥 8 h。通过外推第 1、2、3 分钟数据,计算计时起点的干物质质量^[1,3]。

(3)水洗溶液后处理:从滤筒上游设备收集的堆积颗粒物水洗溶液(水和丙酮)应在实验室进一步处理,注意确保水洗溶液不受到任何污染。将水洗溶液转移至预先干燥、称重好的存储容器内。蒸发有两种方法,一种是在常压下,于 120 ℃ 烘箱内蒸发,为了使丙酮蒸气稀释至安全水平,还应有足够的通风系统(洁净空气或氮气);另一种是在封闭系统(干燥器)内蒸发,初始温度设定为 90 ℃,降低压力至 40 kPa(绝对压力),相隔一定时间调整一次温度和压力,最后将温度保持在 140 ℃,压力保持在 20 kPa(绝对压力)。蒸发后,将存储容器置于干燥烘箱内,以 160 ℃ 烘 2 h,

然后转移到干燥器中,在称量室达到热平衡至少 4 h 后,称量容器及堆积物。不同类型容器热平衡所需时间不同,大型容器热平衡需 12 h。与可观测的堆积物相比,存储容器的质量和体积相对较大,大气压力变化可能影响称重。因此,每次称重至少需 3 个相同尺寸存储容器的空白值。每一种水洗溶液至少有 1 个空白值,空白溶液与水洗溶液体积相同^[1,3]。

3 结语

随着全国大气固定污染源自动监测工作的推进和治理水平的提高,低浓度颗粒物采样及分析技术标准制定与仪器研发迫在眉睫。在借鉴国外发达国家低浓度颗粒物测定方法的基础上,我国可开展以下 3 方面研究,一是调研脱硫电厂、钢铁厂(布袋除尘)、燃烧清洁能源锅炉等颗粒物低浓度排放状况;二是研究已安装的颗粒物在线监测设备最低检出限;三是计算现有颗粒物标准采样方法的最低检出浓度,从而建立一套符合我国低浓度颗粒物排放规律的监测技术标准。

[参考文献]

- [1] ISO 12141 - 2002, Stationary source emissions—Determination of mass concentration of particulate matter (dust) at low concentrations—Manual gravimetric method [S].
- [2] ISO 9096 - 2003, Stationary source emissions—Manual determination of mass concentration of particulate matter [S].
- [3] ANSI/ASTM D 6331 - 98 (Reapproved 2005), Test method for determination of mass concentration of particulate matter from stationary sources at low concentrations (Manual gravimetric method) [S].
- [4] USEPA method 5 I, Determination of low level particulate matter emissions [S].
- [5] 吴文龙. 自然环境中滤膜称量误差的控制 [J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12 (4): 34.
- [6] 闫修花, 邵理瑾. 连续监测中影响总悬浮颗粒物监测质量的因素 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14 (6): 35.

本栏目责任编辑 姚朝英

· 简讯 ·

无锡生活饮用水 106 项标准全部达到新国标

2008 年 12 月 2 日从无锡市公用事业监管中心获悉,今年每月对无锡市 21 个管网水质监测点提取的水样进行常规检测,全部符合国家标准。在 5 月和 11 月的两次管网水质监测分析中,全市各自来水厂生产的饮用水 106 项标准,全部达到国家新的《生活饮用水水质标准》。

摘自 www.jshh.gov.cn 2008 - 12 - 04