

β 射线法固定污染源废气颗粒物快速测定方法研究

李彦¹, 徐标¹, 潘齐¹, 丛吉明¹, 杨雨欣², 张桂芹^{2*}

(1. 山东省生态环境监测中心, 山东 济南 250101; 2. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东 济南 250101)

摘要:通过实验室模拟及现场检测,对烟道外过滤的 β 射线法测定固定污染源废气中颗粒物浓度的检出限、精密度、准确度、可靠性等进行分析研究。结果表明: β 射线法监测颗粒物方法检出限为 0.1 mg/m^3 ;低、中、高3个不同质量浓度水平的颗粒物标准样品6次监测结果的RSD分别为4.6%、2.7%、1.6%,相对误差分别为 $(2.9 \pm 9.5)\%$ 、 $(0.8 \pm 5.5)\%$ 、 $(1.5 \pm 3.2)\%$,标准样品测定的颗粒物质量浓度越高,精密度和准确度越好。将该方法与重量法监测结果对比,发现两种方法测量数值变化趋势一致,且颗粒物浓度越高,两种方法相对偏差越小,一致性越高。

关键词:颗粒物; β 射线法;重量法;固定污染源;快速测定;废气

中图分类号:X831 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2022)03-0057-03

Study on Rapid Determination of Particulate Matter in Waste Gas from Stationary Source by β -ray

LI Yan¹, XU Biao¹, PAN Qi¹, CONG Ji-ming¹, YANG Yu-xin², ZHANG Gui-qin^{2*}

(1. Shandong Ecological Environment Monitoring Center, Jinan, Shandong 250101, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan, Shandong 250101, China)

Abstract: In this paper, the detection limit, precision, accuracy and reliability of the method were studied for determining the concentration of particulate matter in waste gas from stationary source by outside flue filtration and β -ray through laboratory simulation and field detection. The results showed that the method detection limit was 0.1 mg/m^3 . The RSDs of 6 measurements of particulate matter standard sample with low, medium and high mass concentration were 4.6%, 2.7% and 1.6%, respectively, and the relative errors were $(2.9 \pm 9.5)\%$, $(0.8 \pm 5.5)\%$ and $(1.5 \pm 3.2)\%$, respectively. The higher the mass concentration of particulate matter measured by standard sample, the better the precision and accuracy. Comparing this method with gravimetric method, it was found that the change trend of the measurements by the two methods was consistent. The higher the particulate concentration, the smaller the relative deviation and the higher the consistency of the two methods.

Key words: Particulate matter; β -ray method; Gravimetric method; Stationary source; Rapid determination; Waste gas

近年来,大气颗粒物已成为影响环境空气质量的主要影响因素,给人类生活和身体健康带来严重危害^[1-4]。工业企业生产过程中排放的废气是环境空气颗粒物的主要来源之一,目前对固定污染源废气排放颗粒物的例行监测方法是重量法。然而,颗粒物数据的时效性、平行性较差,不适于现场快速测定^[5-6]。 β 射线吸收法不受粉尘粒子大小形状、颜色及粉尘粒子密度的影响,操作简便,可实现

固定污染源的现场快速测定。

近年来,国内学者基于 β 射线吸收法做了大量研究。陈芳等^[7]将颗粒物的 β 射线法和重量法

收稿日期:2021-09-20;修订日期:2022-04-30

基金项目:山东省生态环境标准制修订基金资助项目(Z19010Z)

作者简介:李彦(1978—),男,山东济南人,高级工程师,本科,主要从事大气环境监测方面的工作。

*通信作者:张桂芹 E-mail: zhangguiqin320@163.com

进行比较,发现两种监测方法的结果具有一致性;赵政^[8]的研究证明,基于 β 射线法的烟尘浓度直读检测技术适用于排放烟尘的现场快速检测;白晓亮等^[9]把 β 射线法颗粒物在线监测仪与手工采样器进行比对测试,发现 β 射线法颗粒物在线监测仪能够满足大气颗粒物监测的需求。今采用烟道外过滤的 β 射线吸收法测定固定污染源废气中颗粒物,并将该方法与重量法监测结果进行比对,分析 β 射线法实现固定污染源废气中颗粒物浓度快速测定的可靠性,为固定污染源颗粒物快速监测技术研究提供一定的数据支撑。

1 试验

1.1 β 射线颗粒物测定仪

采用烟道外过滤的方式,将具有加热功能的颗粒物组合式采样管由采样孔插入烟道中,利用等速采样原理抽取一定量的含颗粒物的废气,颗粒物被截留在烟道外测量装置内的滤膜上。用 β 射线照射滤膜,根据采样前后单位面积的滤膜上 β 射线能量衰减量得出滤膜上捕集的颗粒物量,结合同步抽取的废气量,计算出颗粒物的浓度。研发的 β 射线颗粒物测定仪装置示意图1。该仪器由组合式采样管、冷却和干燥系统、抽气泵单元、气体计量系统、分析测量装置及连接管线组成。除组合式采样管由烟道外过滤的滤膜及固定装置代替滤筒及滤筒采样管外,其余采样装置均符合《烟尘采样器技术条件》(HJ/T 48—1999)中采样装置的要求。

采样管采用钛合金等耐腐蚀、耐热材料制造,具有一定的强度和长度,并有刻度标志,以便在合

适的点位上采样。采样管具备全程加热功能,加热温度为 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。采样管前端应采用弯管方式,并保证采样嘴与采样管整体呈 90° ,前弯管表面应平滑,连接点尽可能少。为避免静电对采样装置的影响,采样装置配有接地线。采样嘴符合《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》(HJ 836—2017)^[10]中采样嘴的要求。分析测量装置主要由 ^{14}C 等放射源, β 射线探测器(包括盖革计数管、光电倍增管、比例计数管等),滤膜传送控制装置,滤膜加热装置等组成。

1.2 样品采集

参照《环境空气颗粒物(PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$)采样器技术要求及检测方法》(HJ 93—2013)对滤膜材质的要求,选择玻璃纤维、石英等材质滤膜。滤膜不应吸收或与废气中的气态化合物发生化学反应,在最大的采样温度下应保持热稳定。根据文献^[10]中的要求,对于直径为 $0.3 \mu\text{m}$ 和 $0.6 \mu\text{m}$ 的标准粒子,滤膜的捕集效率应 $>99.5\%$ 和 $>99.9\%$ 。样品采集的方式参照文献^[10]和《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),每次采样前还要按照该标准要求检漏,保证采样的准确性,该标准和文献^[10]要求采样速度和气流量相对误差应在 $\pm 10\%$ 范围内。

1.3 测定方法

标准样品选用山东省青岛计量研究院气溶胶发生装置发生颗粒物样品。由于该发生装置发生的颗粒物浓度具有一定偏差和不稳定性,同时用重量法^[10]对颗粒物浓度进行实时验证(重量法和仪器法采样时长一致),最终选取验证浓度与发生浓度在相对误差 $\pm 10\%$ 范围内发生的浓度作为标准样品颗粒物浓度。实际样品为某发电厂燃煤锅炉、某钢铁厂烧结机、某焦化厂焦炉排放烟气中颗粒物,采样流量为 30 L/min ,采样时间为 30 min 。采样结束,仪器自动测量并计算颗粒物浓度。

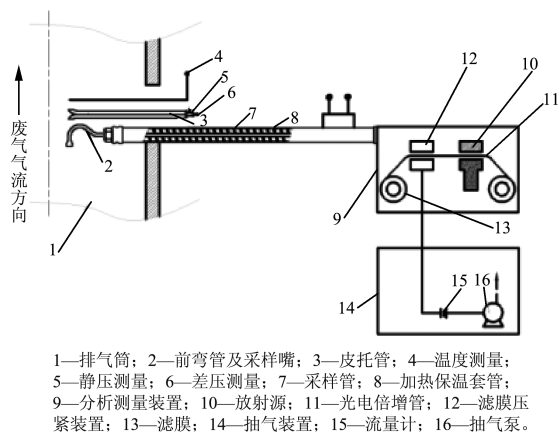


图1 β 射线颗粒物测定仪示意

Fig. 1 β schematic diagram of β -ray particle detector

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)(以下简称《导则》)有关规定,空白滤膜在洁净的室内以标准规定程序连续测定7次,得到测定结果的标准偏差 S 为 $0.015 \text{ mg/m}^3 \sim 0.031 \text{ mg/m}^3$,以3.143倍标准偏差计算方法检出

限,验证试验按照1.3所述操作。最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值,测得的 β 射线法颗粒物检出限为 $0.05 \text{ mg/m}^3 \sim 0.1 \text{ mg/m}^3$,文中将 β 射线法测定颗粒物的方法检出限定为 0.1 mg/m^3 。

2.2 精密度

按照《导则》有关规定,对标准样品与实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

标准样品精密度:对低、中、高(3 mg/m^3 、 25 mg/m^3 、 40 mg/m^3)3个质量浓度水平的颗粒物标准样品进行测定,按全程序步骤每个样品平行测定6次。结果表明,低、中、高3个标准样品的平均值分别为 3.1 mg/m^3 、 25.2 mg/m^3 、 40.6 mg/m^3 ;标准偏差分别为 0.1 mg/m^3 、 0.7 mg/m^3 、 0.7 mg/m^3 ;实验室内6次测定结果的RSD分别为 $6.0\% \sim 11.4\%$ 、 $4.2\% \sim 9.3\%$ 、 $2.8\% \sim 7.7\%$;实验室间6次测定结果的RSD分别为 4.6% 、 2.7% 、 1.6% ;重复性限分别为 0.8 mg/m^3 、 4.4 mg/m^3 、 5.7 mg/m^3 ;再现性限分别为 0.8 mg/m^3 、 4.5 mg/m^3 、 5.7 mg/m^3 。对比低、中、高3种不同颗粒物质量浓度的监测结果可知,质量浓度水平越低,结果的相对偏差越大,浓度水平越高,精密度越好。

实际样品精密度:6家验证实验室对某发电厂燃煤锅炉、某钢铁厂烧结机、某焦化厂焦炉排放烟气中颗粒物进行测定,平行试验6次。燃煤锅炉烟气中颗粒物质量浓度为 $0.3 \text{ mg/m}^3 \sim 0.8 \text{ mg/m}^3$,平均值为 0.6 mg/m^3 ;钢铁厂烧结机机头烟气中颗粒物质量浓度为 $7.7 \text{ mg/m}^3 \sim 13.6 \text{ mg/m}^3$,平均值为 10.3 mg/m^3 ;焦化厂焦炉烟气中颗粒物质量浓

度为 $17.9 \text{ mg/m}^3 \sim 37.2 \text{ mg/m}^3$,平均值为 26.6 mg/m^3 。实验室内测定结果的RSD分别为 $6.5\% \sim 22.0\%$ 、 $8.1\% \sim 14.8\%$ 、 $13.1\% \sim 21.0\%$;实验室间测定结果的RSD分别为 15.1% 、 12.6% 、 17.2% ;重复性限分别为 0.2 mg/m^3 、 3.7 mg/m^3 、 12.9 mg/m^3 ;再现性限分别为 0.3 mg/m^3 、 3.7 mg/m^3 、 16.9 mg/m^3 。与3个标准样品相比,3个实际排放口的相对偏差没有明显变化规律。

2.3 准确度

按照《导则》有关规定,对低、中、高(3 mg/m^3 、 25 mg/m^3 、 40 mg/m^3)3个不同质量浓度水平的颗粒物标准样品进行测定,每个验证实验室按全程序平行测定6次。结果表明,3个颗粒物标准样品测量数值相对误差分别为 $-7.1\% \sim -4.0\%$ 、 $-3.9\% \sim 4.1\%$ 、 $-1.4\% \sim 3.4\%$;相对误差的最终值为 $(2.9 \pm 9.5)\%$ 、 $(0.8 \pm 5.5)\%$ 、 $(1.5 \pm 3.2)\%$ 。说明标准样品颗粒物质量浓度越高相对误差越小,准确度越好,这与精密度结论一致。

2.4 与重量法对比

选取某电厂1号炉湿电出口、某水泥厂排放口两个典型排污口进行实际样品测试,同时进行重量法测定,将 β 射线法与重量法测定结果进行比对,结果见表1。由表1可知,两种方法测定结果变化趋势一致。重量法测量数值略高于 β 射线法,这可能是由 β 射线法测量过程中颗粒物中挥发性组分的损失^[11]造成的。对比两个排污口的结果发现,颗粒物浓度较高的某水泥厂两种方法相对偏差较小,说明 β 射线法对于超标排放标准中低浓度颗粒物测定效果较好^[12-13]。

表1 β 射线法与重量法实测数据对比

Table 1 Comparison of measured data between β -ray method and gravimetric method

试验序号	某电厂锅炉湿电排放口			某水泥厂窑尾排放口		
	重量法 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	β 射线法 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	相对偏差/%	重量法 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	β 射线法 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	相对偏差/%
1	1.1	0.6	-45	4.3	3.7	-14.0
2	—	0.6	—	4.4	3.7	-15.9
3	—	0.6	—	4.4	3.6	-18.2
4	1.0	0.5	-50	2.6	2.1	-19.2
5	1.0	0.5	-50	2.7	2.4	-11.1
6	1.1	0.6	-45	—	2.4	—
平均值	1.0	0.6	-40	3.7	3.0	-18.9

3 结语

通过实验室模拟及现场检测,对 β 射线法测量固定污染源废气中颗粒物浓度的可靠性进行了

研究。6个实验室7次连续试验,将 β 射线法测颗粒物方法检出限定为 0.1 mg/m^3 ;对高、中、低3个

(下转第71页)