

便携式催化氧化-FID法测定固定污染源废气中非甲烷总烃

由希华,谷树茂,张凤菊*,曹方方,刘金芝,周成
(山东省生态环境监测中心,山东 济南 250101)

摘要:对便携式催化氧化-FID法测定非甲烷总烃的检出限、精密度、准确度、催化效率等性能指标开展研究,考察该方法测定固定污染源废气中非甲烷总烃的适用性。结果表明:催化氧化装置的转化效率为98.1%~99.7%,方法检出限为 0.05 mg/m^3 (以碳计);2个质量浓度水平的甲烷和丙烷混合标准气体测定结果的相对误差分别为-6.4%~6.1%、-4.7%~-0.5%,实验室内、实验室间测定结果的RSD分别为2.9%~5.9%和1.6%~2.5%、1.5%和0.6%。用该方法和国标法同时测定实际样品,两种方法测定结果的相对误差为6.4%~21.4%。

关键词:非甲烷总烃;便携式催化氧化-FID法;气相色谱-FID法;固定污染源;废气

中图分类号:O657.7⁺1

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2022)04-0053-04

Portable Catalytic Oxidation FID Method for Determination of Non Methane Hydrocarbons in Exhaust Gas from Stationary Source

YOU Xi-hua, GU Shu-mao, ZHANG Feng-ju*, CAO Fang-fang, LIU Jin-zhi, ZHOU Cheng
(Shandong Provincial Eco-environment Monitoring Center, Jinan, Shandong 250101, China)

Abstract: The detection limit, precision, accuracy, catalytic efficiency of the portable catalytic oxidation FID method for the determination of non methane hydrocarbons were studied. The applicability of the method was investigated. The results showed that the conversion efficiency of the catalytic oxidation device was 98.1%~99.7%, the method detection limit was 0.05 mg/m^3 (calculated by carbon). The relative errors of the measurements of methane and propane mixed standard gases at 2 mass concentration levels were -6.4%~6.1% and -4.7%~-0.5% respectively. The RSDs of the measurements in laboratory and between laboratories were 2.9%~5.9% and 1.6%~2.5%, 1.5% and 0.6% respectively. When applying this method and national standard method in determining actual samples simultaneously, the relative errors of the two methods ranged from 6.4% to 21.4%.

Key words: Non methane hydrocarbons (NMHC); Portable catalytic oxidation FID; GC-FID; Stationary source; Exhaust gas

VOCs是形成 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要前体物,控制VOCs排放对降低大气环境中 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 浓度具有十分重要的作用^[1-4]。非甲烷总烃(NMHC)是表征VOCs的综合性指标,很多控制标准中以非甲烷总烃作为VOCs的总量指标设定排放限值。也有研究表明,固定污染区域NMHC的有效碳质量浓度与各VOCs组分有效碳质量浓度可建立定量关系^[5-6]。因此,将对污染源废气中非甲烷总烃的监控作为VOCs监控的第一步很重要。

目前,固定污染源废气中非甲烷总烃普遍采用现场采样,实验室方法参考《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ

收稿日期:2021-09-26;修订日期:2022-06-07

基金项目:山东省环境保护与治理重大科技创新工程基金资助项目(2020CXGC011401)

作者简介:由希华(1978—),女,山东海阳人,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

*通信作者:张凤菊 E-mail: zhangfengju2008@163.com

38—2017)(以下简称《色谱法》)分析^[7-11]。样品采集-制备-定量分析过程复杂,监测分析周期长,气袋的材质、保存的条件及时间等都影响测定结果,无法复原实际烟气排放的非甲烷总烃等问题,导致监测结果发生变化,不能反映废气真实排放情况^[12-13]。现场监测法最大程度地保留了样品的原有特点,使分析结果更能真实反映污染物的排放情况^[14],其快速准确的优势能更好地为环境监管提供数据支撑。今开展便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器(FID)法测定固定污染源废气中非甲烷总烃的适用性研究,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890B型气相色谱仪(带氢火焰离子化检测器),美国Agilent科技公司;POLLUTION PF-300型便携式催化氧化仪,意大利Pollution s. r. l.公司;崂应3036型智能真空气体采样器,青岛崂山应用;Tedlar PVF 8 L采样袋,大连德霖气体包装有限公司。

试验气体氢气($\geq 99.99\%$),氮气($\geq 99.999\%$),除烃空气,总烃质量浓度(含氧峰) $\leq 0.4 \text{ mg/m}^3$ (以甲烷计)。

1.2 试验原理

便携式催化氧化法的原理是将废气样品导入便携式催化氧化-FID分析仪,分别通过总烃检测单元和甲烷检测单元测定总烃和甲烷的含量,两者之差即为非甲烷总烃的含量^[15]。其中,甲烷检测单元通过催化剂能够将除甲烷以外的其他有机化合物全部氧化为二氧化碳和水。

气相色谱法的原理是将废气样品通过采样系统,采用定量环控制流量,直接注入带FID的气相色谱仪,分别在总烃柱、甲烷柱上测定总烃、甲烷的含量,两者之差即为非甲烷总烃的含量。同时,以除烃空气代替样品,测定氧在总烃柱上的响应值,以扣除样品中的氧对总烃测定的干扰^[16]。

1.3 试验条件

完全加热型FID最高温度为 190°C ,全程伴热管线采样系统,所有与样气接触部件可加热到 160°C ,响应时间为 2 s ,每 15 s 显示1组数据。

气相色谱柱为填充柱,甲烷柱为不锈钢填充柱($2 \text{ m} \times 2 \text{ mm}$),内填充粒径为 $45 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$ 的

GDX-502担体。总烃柱为不锈钢填充柱($2 \text{ m} \times 2 \text{ mm}$),内填充粒径为 $45 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$ 的硅烷化玻璃微球。

色谱条件:进样口温度为 100°C ,柱温为 80°C ,检测器为 150°C ;载气为氮气,通过填充柱的流量为 $15 \text{ mL/min} \sim 25 \text{ mL/min}$,空气流量约为 400 mL/min ,氢气流量为 40 mL/min ;样品进样体积为 1.0 mL 。

1.4 样品采集与前处理

参照《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)《固定污染源废气监测技术规范》(HJ/T 397—2007)及有关规定,确定采样位置、采样点。使用气袋采样运回实验室分析时必须避光保存,并在 8 h 内完成分析。

1.5 试验方法

选择6台便携式催化氧化-FID设备,通过实验室测试和现场比对测试开展固定污染源废气中的非甲烷总烃测试研究。实验室内主要考察方法检出限、精密度、准确度、转化效率及氧干扰。选取制药行业和农药行业排放的废气进行实际样品测试,同时用实验室GC-FID法和便携式催化氧化-FID法进行比对测试。

2 结果与讨论

2.1 检出限的测定

用便携式仪器对 0.552 mg/m^3 的甲烷标准气体进行8次平行测定,得到实验室测定的标准偏差 S 为 0.018 mg/m^3 ,根据公式 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算该方法检出限,为 0.05 mg/m^3 ,低于《色谱法》 0.07 mg/m^3 的检出限要求。

2.2 精密度和准确度的测定

选取6台便携式催化氧化仪器分别测定 22.15 mg/m^3 和 120.3 mg/m^3 的甲烷和丙烷混合标气(以碳计)。根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)规定的统计方法,对6家实验室的验证数据进行统计。结果表明:甲烷和丙烷混合标准气体实验室内和实验室间6台仪器测定均值为 21.8 mg/m^3 和 117.4 mg/m^3 ,标准偏差为 0.93 mg/m^3 和 1.84 mg/m^3 ;实验室内6次测定结果的RSD分别为 $2.9\% \sim 5.9\%$ 、 $1.6\% \sim 2.5\%$;实验室间6次测定结果的RSD分别为 1.5% 、 0.6% ,相对误差分别为 $-6.4\% \sim 6.1\%$ 、 $-4.7\% \sim -0.5\%$ 。说明该方法精密度与准确度良好。

2.3 实际样品测定

因制药行业和农药行业企业排放的废气中烃类物质较为复杂,分别选取制药和农药行业中有代表性的企业进行测定,结果见表1。

表1 废气实际样品测定结果

Table 1 Determination results of actual exhaust gas samples

实验 室号	制药厂		农药厂	
	均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	RSD/%	均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	RSD/%
1	53.3	5.1	233	3.0
2	53.6	5.9	246	3.6
3	55.2	5.2	235	3.6
4	53.5	2.9	230	3.3
5	52.9	3.5	230	5.1
6	53.5	4.4	216	3.7

由表1可知,制药厂实验室内RSD为2.9%~5.9%,实验室内RSD为1.5%;农药厂实验室内RSD为3.0%~5.1%,实验室内RSD为4.2%,说明方法精密度较高。

2.4 便携式催化氧化-FID法与国标法比对试验

分别选取制药、农药企业废气,使用便携式催化氧化-FID法与实验室GC-FID法分别测试。用6台便携式仪器现场对固定污染源废气进行测定,同时使用Tedlar气袋采样,避光带回实验室,实验室内使用Agilent 7890B型气相色谱仪于4 h内分析完成。

制药厂和农药厂废气GC-FID法测定均值分别为45.5 mg/m^3 和203 mg/m^3 ,催化氧化-FID法与GC-FID法测定值比对结果见表2。

表2 便携式催化氧化-FID与实验室GC-FID测试结果比对

Table 2 The results by portable catalytic oxidation FID and laboratory GC-FID

仪器	制药厂			农药厂		
	均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	相对误差/%	绝对误差 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	相对误差/%	绝对误差 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
仪器1	53.3	17.1	7.8	233	14.9	30
仪器2	53.6	17.9	8.1	246	21.1	43
仪器3	55.2	21.4	9.7	235	15.8	32
仪器4	53.5	17.6	8.0	230	13.1	27
仪器5	52.9	16.4	7.4	230	13.1	27
仪器6	53.5	17.7	8.0	216	6.4	13

由表2可知,便携式催化氧化-FID法测试结果普遍高于实验室GC-FID法测试结果。其中,制药行业中非甲烷总烃测试结果相对误差为16.4%~21.4%,农药行业中非甲烷总烃测试结果相对误差为6.4%~21.1%。

导致差异的原因可能是:一是非甲烷总烃的气袋采样周期为5 min,而催化氧化法的测试时间为15 s左右,对于固定污染源样品采集不同步,直接导致实际测定结果发生偏差^[15];二是有机废气样品易在采集、运输、保存等环节被吸附、分解,容易导致气袋样品发生变化。

2.5 影响条件测试

2.5.1 转化效率

按照《环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法》(HJ 1012—2018)的要求,使用催化氧化法需要对催化氧化装置的转化效率进行测试,转化效率应 $\geq 95\%$ 。实验室内采用16 mg/m^3 、40 mg/m^3 、

120 mg/m^3 和320 mg/m^3 4个质量浓度水平丙烷标气进行验证,转化效率为98.1%~99.7%,均 $> 95\%$,满足标准要求。

2.5.2 氧干扰

氧在FID检测器上有明显响应,对已采取消除干扰措施的仪器1和未采取干扰措施的仪器2进行干扰试验。采用含氧体积分数分别为3%、8%、13%、18%的200 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 甲烷标准气体测试对甲烷测定结果的干扰,配制含氧体积分数分别为3%、8%、13%、18%的200 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 丙烷标准气体,考察对总烃测定结果的干扰,结果见表3。

由表3可知,仪器1甲烷和总烃的示值误差均较小,而仪器2未采取消除氧峰干扰措施,甲烷和总烃示值误差不稳定,示值误差较大。因此,在测定总烃、甲烷和非甲烷总烃时,必须扣除氧峰对测定结果的影响。

表 3 氧峰对甲烷和总烃干扰测试结果

Table 3 The results of methane and total hydrocarbons interfered by oxygen peak

氧体积分数 $\varphi/\%$	仪器 1				仪器 2			
	甲烷		总烃		甲烷		总烃	
	$r/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	相对误 差/ $\%$	$r/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	相对误 差/ $\%$	$r/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	相对误 差/ $\%$	$r/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	相对误 差/ $\%$
3	192	-4.0	572	-4.7	190	-5.0	549	-8.5
8	195	-2.5	592	-1.3	192	-4.0	551	-8.2
13	197	-1.5	594	-1.0	195	-2.5	561	-6.5
18	201	0.5	598	-0.3	200	0	554	-7.7

3 结语

通过对便携式催化氧化 - FID 法检出限、精密度、准确度和实际样品测试,结果表明,便携式催化氧化 - FID 法能够用于固定污染源废气中非甲烷总烃的现场测定,能满足方法质量控制的要求。通过对不同行业固定污染源废气采用实验室 GC - FID 法和便携式催化氧化 - FID 法比对试验,结果表明,当在现场使用便携式催化氧化 - FID 法直接测定,使用气袋采集样品回实验室分析时,两种方法差别较大,现场测定数据高于实验室分析数据,而用气袋采集样品带回实验室分别使用两种方法测定结果显示两者差别不大,相关性较好。说明有机废气样品在采集、运输、保存等环节易被吸附、分解,导致实验室测试结果不能真实反映污染源废气实际排放水平。

目前,便携式催化氧化 - FID 法已经被全国各省市普遍推广应用,山东等省市已经发布了相应的地方标准,国家也正在制定国家标准。山东省挥发性有机物排放标准限值中也引入了便携式催化氧化 - FID 法,该方法可能会被广泛应用于现场测试、执法监测,为环境管理提供方便快捷高效的技术支撑。

[参考文献]

[1] WU R R, XIE S D. Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 2574 - 2583.

[2] LI J L, ZHANG M G, WU F K, et al. Assessment of the impacts of aromatic VOC emissions and yields of SOA on SOA concentrations with the air quality model RAMS-CMAQ [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 158: 105 - 115.

[3] 韩彩云, 赵欣, 单艳红, 等. 我国大气 VOCs 的监测技术和污染特征研究进展 [J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(2): 114 - 123.

[4] 王铁宇, 李奇峰, 吕永龙. 我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34(12): 4756 - 4763.

[5] 余益军, 戴玄吏, 王荣俊, 等. 化工园区空气中非甲烷总烃与挥发性有机物的定量关系 [J]. *化工环保*, 2010, 30(5): 454 - 457.

[6] 陈敏敏, 梁云平, 孙毅, 等. 加热条件对废气中非甲烷总烃测定的影响 [J]. *济南大学学报*, 2019, 33(2): 156 - 159.

[7] 李承, 孙壮. 不同采样和保存方式测定非甲烷总烃比对研究 [J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(S2): 335 - 338.

[8] 黄文鑫, 郭岩, 黄宜耀, 等. 气相色谱法测定非甲烷总烃的研究 [J]. *广州化工*, 2013, 41(11): 181 - 183.

[9] 李彩虹, 李振东. 气相色谱法测定总烃及非甲烷烃的方法改进 [J]. *山东环境*, 1999(4): 25 - 28.

[10] 李定帮, 陈浩, 张大年. 直接法测定大气中的非甲烷烃 [J]. *上海环境科学*, 1995, 6(14): 26 - 28.

[11] 谢馨, 陆芝伟, 秦承华. 南京市固定污染源非甲烷总烃在线监测系统比对监测探讨 [J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(3): 68 - 70.

[12] 彭涛, 戴源, 陈蕾. 气相色谱法测定废气中非甲烷总烃的标准气体选择 [J]. *环境监测管理与技术*, 2016, 28(4): 69 - 71.

[13] 林琳, 张绮纯, 叶剑锋. 大气中甲烷总烃及非甲烷总烃监测分析方法的探索 [J]. *分析测试技术与仪器*, 2012, 18(4): 217 - 221.

[14] 张晖, 程晋俊, 叶巡, 等. 汽车及零部件行业 VOCs 污染现状及减排对策分析 [J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(1): 8 - 10.

[15] 谢馨, 韩颖, 秦承华. 基于便携式氢火焰离子化检测器法测定固定污染源废气中非甲烷总烃的研究 [J]. *中国环境监测*, 2020, 36(1): 120 - 124.

[16] 环境保护部. 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法: HJ 38—2017 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.