

动态稀释法在汽车涂装行业固定污染源挥发性有机物测定中的应用

严静芬

(上海宝山区环境监测站,上海 201901)

摘要:介绍了固定污染源中挥发性有机物(VOCs)的主要采样方法,并重点介绍了动态稀释法在固定污染源中采样的应用。采用动态稀释法取样,对某汽车企业涂装车间的排放废气进行了定性分析,并对其中主要的 10 种 VOCs 进行了定量分析。研究了方法测定的稳定性,10 种化合物相对标准偏差为 9%~32%,符合工况变动范围。将不同采样时间及不同吸附材料的测定结果与在线监控数据进行比较,结果显示动态稀释法的测定结果均在实际工况波动范围内,说明该方法能够较好地满足汽车涂装行业 VOCs 的采样要求。

关键词:挥发性有机物;动态稀释法;气相色谱/质谱联用法;固定污染源;汽车涂装行业

中图分类号:O657.7⁺1;X831

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)03-0025-05

Application of Dynamic Dilution Method in Determination of Volatile Organic Compounds in Stationary Sources of Automobile Coating Industry

YAN Jing-fen

(Shanghai Baoshan District Environmental Monitoring Station, Shanghai, 201901, China)

Abstract:This paper introduces the main sampling methods of VOCs in stationary source, and focuses on the introduction of sampling method with dynamic dilution. Stack gas was sampled in the exhaust emission inlet of the coating workshop of an automobile enterprise by the dynamic dilution method. Qualitative analysis and quantitative analysis of 10 VOCs were carried out. The stability of the method was studied, the RSD range of 10 VOCs was from 9% to 32%, meeting the range of operating conditions. Different sampling time and different adsorption tubes were also studied, the analysis results were compared to the results of the automatic on-line monitoring, showing the results with dynamic dilution method were in the range of actual operating conditions. So the dynamic dilution method can be satisfied with the sampling of VOCs in automobile coating industry.

Key words: VOCs; Dynamic dilution method; Gas chromatography/mass spectrometry; Stationary source; Automobile coating industry

挥发性有机物(VOCs)是形成细颗粒物(PM_{2.5})、臭氧(O₃)等二次污染物的重要前体物质,进而引发灰霾、光化学烟雾等大气环境污染问题^[1-2]。VOCs的排放来源复杂、排放形式多样、化合物种类繁多。目前,我国VOCs的污染防治基础较弱,存在排放基数不清、法规标准尚待完善、控制技术有待发展、环境监管不够准确等问题^[3],因此,如何切合我国的实际全面开展VOCs污染防治,是一项刻不容缓的任务。

固定污染源中VOCs的定性定量分析总体上分成两类,一类是总量分析,另一类是单体化合物分析^[4]。目前我国VOCs的总量分析方法主要针

对总烃和非甲烷总烃,对于固定污染源有机物排放总量分析具有一定的指导意义。但总量分析很难客观反映各类VOCs的准确浓度。此外,对于固定污染源取样,由于烟气中VOCs组成复杂,导致在高含湿量、高浓度等情况下,出现所采集的样品代表性不强,分析精密度、准确度较差等问题。为解决这一问题,现对固定污染源中VOCs的采样技术进行探讨,并重点介绍动态稀释法在固定污染源VOCs单体监测中的应用。

收稿日期:2018-04-09;修订日期:2018-04-19

作者简介:严静芬(1976—),女,工程师,本科,从事环境监测工作。

1 常见的 VOCs 采样方法

我国以及美国、欧盟、日本等均制定了固定污染源中 VOCs 的分析标准,从采样原理及所用设备来说主要有以下几种:

(1) 气袋采样法^[5]:操作简便,但不能解决样品高含湿量的问题,对于极性化合物和高浓度、高沸点化合物的吸附或冷凝问题不能有效解决。

(2) 真空罐采样法^[6]:操作简便,样品原状保留性好,但样品容器成本高,高污染样品可能会长时间残留。

(3) 吸附管采样法^[7]:操作较简便,但高浓度样品会穿透吸附管,高湿度样品会使吸附效率下降。

(4) 冷凝吸附法^[8]:样品中各类 VOCs 均能有效保留,但需要同时分析冷凝液和吸附管,操作复杂,分析成本高。

(5) 动态稀释法^[9]:根据欧盟相关技术要求,对于烟气中有机物浓度含量较高或含湿量较高导致烟气发生冷凝的情况,采样需要强制使用动态稀释法才能适用于相关的法规指令^[10-11]。样品收集后可用于各类分析方法,但通常为了设置合适的稀释比,需要对样品浓度或烟道气含湿量进行预调查。

2 材料与方法

2.1 动态稀释法原理

动态稀释法的原理为烟气经过颗粒物过滤器后与经过过滤的环境空气(也可使用钢瓶气)在预加热的稀释器内混合,再由恒流取样泵进行采样,样品可采集在各种所需要的吸附介质中,如吸附管、吸收液、气袋。动态稀释法测定烟道气气态污染物原理示意图见图 1。

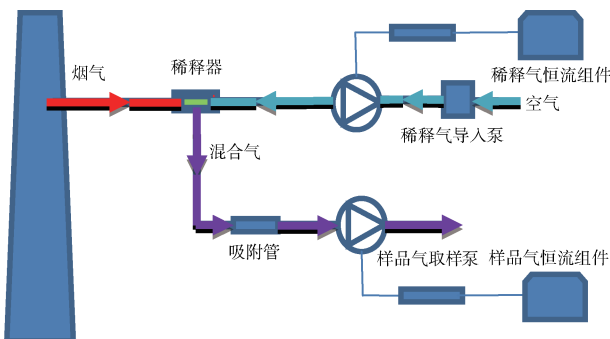


图 1 动态稀释法测定烟道气气态污染物原理示意

2.2 样品采集

根据欧盟相关技术标准,热解析法可用于质量浓度 $>0.005 \text{ mg/m}^3$ 的 VOCs 的测定^[9]。对于固定污染源中 VOCs 分析,由于在实际采样中,一般需要使用组合型吸附管以尽可能涵盖目标化合物,而组合吸附管中通常包括非疏水性吸附剂,因此需要使用动态吸附法来降低烟气含湿量,以确保吸附剂的活性。另外,对于高浓度样品来说,容易产生吸附容量不足,样品穿透的现象,导致数据的精密度和准确度较难控制。因此选择某汽车喷涂工艺废气的入口作为研究对象,并在 1 d 内的连续工况下对动态稀释法取样进行研究。

2.3 分析方法

为了检验取样方法的适用性,选择热解析-气质联用法作为 VOCs 的分析方法,分析设备和条件按照《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734—2014)执行。

2.4 主要设备

采样系统:MEGA Life Duo DL 双通道恒流动态稀释烟气采样仪(Mega System srl, Italy);采样管:Tenax TA, Tenax GR-Carbopack B(二重管), Carbopack B-Carbopack C-Carboxen100(三重管);分析系统:TD-GC-MS(PE 350-Agilent 7890B/5977A,美国安捷伦公司);色谱柱:DB 5 MS(60 m \times 0.25 mm \times 1.00 μm)。

自动在线监测设备:西门子 maxum II 气相色谱仪(Gc-fid)。

2.5 标准物质

外标物(27种):《HJ 734—2014》中的 24 种目标化合物以及 3 种三甲苯化合物(测试编号 No. 822/264157-00, o2si);

内标物:二溴氟甲烷、D8-甲苯、4-溴氟苯(批号 XA12423V, SUPELCO);

替代品标准物:D5-氯苯、氟苯、D4-1,4-二氯苯(批号 LB87673, SUPELCO)。

2.6 仪器条件

动态稀释仪混合气室温度:125 $^{\circ}\text{C}$;

热解析条件:二级冷阱-30 $^{\circ}\text{C}$,干吹时间 1 min,脱附温度 325 $^{\circ}\text{C}$,脱附时间 5 min,脱附流量 20 mL/min;

色谱条件:进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,程序升温过程为 35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 140 $^{\circ}\text{C}$,以

15 °C/min 升温至 220 °C, 保持 3 min, 传输线温度 210 °C, 载气流量 1.2 mL/min(He);

质谱条件: 离子源温度 230 °C, 四级杆温度 150 °C, 电子能量 70 eV, 扫描范围 33 ~ 280 u;

定量方法: 内标法。

3 结果与讨论

3.1 方法稳定性实验

由于有组织废气的排放不是持续稳定的, 为了

减少排放浓度的变化对方法稳定性的影响, 采取连续采样 6 次, 每次采集样品 10 min, 在 1 h 内完成采样的方法, 尽可能避免工况波动对采样的影响。该涂装工艺线使用的主要溶剂为苯系物和乙酸酯类化合物, 采样条件为混合气采样流速 530 mL/min, 稀释气导入流速 440 mL/min, 稀释气: 烟道气为 4.9:1 (V:V)。10 min 采集样品气 900 mL, 膜式流量计入口温度 19 °C, 压力为 1 个大气压, 烟道气采样标况体积为 841 mL。连续 6 次各化合物测量结果见表 1。

表 1 连续 6 次测量各化合物质量浓度及相对标准偏差

化合物	测量结果/(mg·m ⁻³)						RSD/%
	1	2	3	4	5	6	
苯	0.034	0.034	0.040	0.043	0.042	0.039	9
甲苯	0.090	0.12	0.15	0.14	0.15	0.18	22
乙酸丁酯	1.19	1.21	1.17	2.00	2.14	2.30	32
乙苯	0.70	0.71	0.85	0.67	0.60	0.60	13
对间二甲苯	2.96	3.12	3.74	2.69	2.34	2.32	19
苯乙烯	0.017	0.018	0.020	0.019	0.013	0.015	15
邻二甲苯	1.22	1.26	1.47	1.16	1.12	1.14	11
1,3,5-三甲苯	0.60	0.67	0.74	0.58	0.57	0.58	11
1,2,4-三甲苯	2.30	2.56	2.86	2.15	2.15	2.17	12
1,2,3-三甲苯	0.49	0.54	0.61	0.45	0.46	0.46	13

此次采样时间为 10:30—11:35, 期间自动在线监测非甲烷总烃的质量浓度分别为 112 mg/m³ (10:00), 131 mg/m³ (11:00), 99 mg/m³ (12:00), 相对标准偏差为 14%, 最大相对标准偏差为 28%, 因此测定值在工况变动的情况下所显现出来的波动属于合理范围, 说明动态稀释法测定浓度较高的烟气具有较好的稳定性。

测试结果显示, 典型色谱图峰形良好, 对于定量计算可以获得良好的结果, 气质联用仪测定典型色谱图总离子流图 and 选择离子流图见图 2(a)(b)。

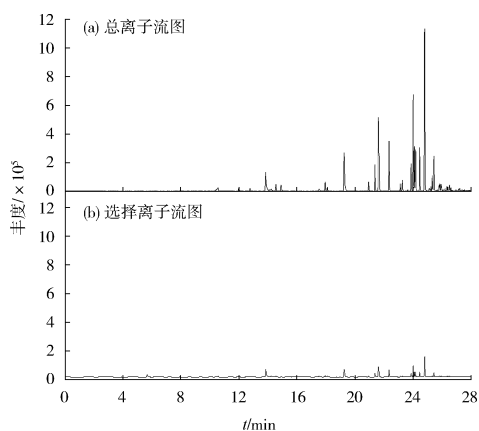


图 2 TD-GC-MS 典型色谱图

3.2 与在线监测的可比性分析

将动态稀释法测定的各化合物以碳计归一化计算模拟非甲烷总烃, 比较趋势见图 3。

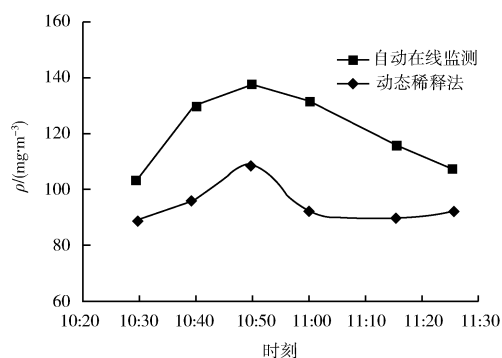


图 3 动态稀释法与自动在线监测数据比较趋势

由图 3 可知, 2 种方式测定结果的趋势基本一致, 测定结果相差 14% ~ 33%。原因可能为: (1) 动态稀释法在计算过程中仅考虑了几个主要化合物, 对于未参与积分的物质没有考虑; (2) 2 个测定方法存在一定误差, 使用热解析方法进行 VOCs 分析时, 对于超挥发性化合物 (例如碳原子数 < 3 的化合物) 不能有效吸附。此外, 对于沸点较高的化

合物(例如八碳以上的化合物),动态稀释法测定结果较在线监测法更具优势。在此次分析中,主要的挥发性烃类组分在六碳到九碳之间,与自动在线监测分析结果的质量浓度变化趋势具有较好的匹配性。

3.3 不同采样时间的比较

由于本次测试的污染源为汽车涂装行业固定污染源,处理工艺采用沸石转轮-RTO 燃烧技术,因此在各时段质量浓度有所变化。为了研究不同采样时间对测定结果的影响,在连续工况下分别采样 10,20,30 min,其主要化合物定量测定结果见表 2。

表 2 不同采样时间对测定结果的影响

化合物	测量结果/(mg·m ⁻³)			标准偏差/ (mg·m ⁻³)	RSD/%
	10 min	20 min	30 min		
苯	0.039	0.027	0.037	0.006	19
甲苯	0.18	0.19	0.27	0.049	23
乙酸丁酯	2.30	2.24	2.45	0.110	4.6
乙苯	0.60	0.37	0.39	0.130	28
对间二甲苯	2.32	1.62	1.66	0.390	21
苯乙烯	0.015	0.010	0.013	0.002 5	20
邻二甲苯	1.14	0.780	0.920	0.180	19
1,3,5-三甲苯	0.58	0.61	0.71	0.068	11
1,2,4-三甲苯	2.17	2.37	2.84	0.340	14
1,2,3-三甲苯	0.46	0.52	0.64	0.091	17

在线监控数据显示,3 次采样时间段 5 min 均值最大值为 142 mg/m³,最小值为 107 mg/m³,相对标准偏差 28%。使用动态稀释法测定各化合物的相对标准偏差范围为 4.6%~28%。结合工况变动情况,可以看出各个采样时间所采集的样品具有较好的一致性。

3.4 不同吸附剂采样的比较

目前已有多种成熟的商品化吸附管用于热解析-气质联用分析方法,现选取 3 种常用的吸附材料作为实验对象,采样时间 10 min。测定结果见表 3。

在线监控数据显示,3 次采样时间段 5 min 均值最大值为 69 mg/m³,最小值为 146 mg/m³,相对标准偏差为 72%。使用动态稀释法测定各化合物的相对标准偏差范围为 24%~51%。结合工况变动情况,可以看出 3 种吸附剂的采样测定结果相对标准偏差较大,最大达到 51%,而此采样期间工况变化较大,可能是沸石转轮工艺在由吸附向解析切换过程中所致,因此测定结果仍在合理范围内。

表 3 不同吸附材料对测定结果的影响

化合物	测量结果/(mg·m ⁻³)			标准偏差/ (mg·m ⁻³)	RSD/%
	Tenax TA	二重管	三重管		
苯	0.040	0.039	0.059	0.011	24
甲苯	0.23	0.18	0.30	0.060	25
乙酸丁酯	6.83	2.30	4.27	2.27	51
乙苯	1.07	0.60	0.710	0.250	31
对间二甲苯	4.58	2.32	3.11	1.10	34
苯乙烯	0.030	0.015	0.020	0.008	35
邻二甲苯	1.93	1.14	1.54	0.400	26
1,3,5-三甲苯	1.14	0.580	0.940	0.280	32
1,2,4-三甲苯	4.64	2.17	3.72	1.20	36
1,2,3-三甲苯	0.96	0.46	0.79	0.25	35

3.5 质量控制

本实验分析部分完全按照《HJ 734—2014》的要求进行,采样前吸附管中预先添加替代品标准物,以评价采样过程中 VOCs 回收率情况。本次测试前均添加了 500 ng 的替代品标准物用于质量控制。3 种吸附管连续 3 次采样的替代品加标回收率数据汇总见表 4。

表 4 替代品加标回收率

吸附管	次数	替代品加标回收率/%		
		氟苯	D5-氯苯	D4-1,4-二氯苯
Tenax TA	1	77	83	97
	2	77	93	86
	3	87	94	96
	RSD/%	7.2	6.8	6.5
二重管	1	83	91	97
	2	77	90	91
	3	93	94	93
	RSD/%	9.6	2.3	3.3
三重管	1	95	90	78
	2	93	90	83
	3	96	95	89
	RSD/%	1.6	3.1	76.6

由表 4 可见,3 种替代品加标回收率范围为 77%~97%,3 种替代品加标回收率相对标准偏差均 <10%,因此可见动态稀释法对于采样替代品加标物质具有较好的回收率。

4 结语

采用动态稀释法采集汽车涂装行业固定污染源中的 VOCs,样品气经过动态稀释后,一方面降低了目标化合物在吸附管中的浓度,适用于质谱等高灵敏度的测试方法;另一方面,降低了样品气的含

湿量,确保了吸附剂对目标化合物的吸附效率。该方法稳定性较好,适用于汽车涂装行业 VOCs 的单体采样分析。

[参考文献]

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,2006.
- [2] 郝吉明,吕子峰,楚碧武,等. 大气二次有机气溶胶污染特征及模拟研究[M]. 北京:科学出版社,2015.
- [3] 邵敏,董东. 我国大气挥发性有机物污染与控制[J]. 环境保护,2013,41(5):25-28.
- [4] 王红丽,景盛翱,王倩,等. 溶剂使用源有组织排放 VOCs 监测方法及组成特征[J]. 环境科学研究,2016,29(10):1433-1439.
- [5] 环境保护部. 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法: HJ 732—2014[S]. 北京:中国环境科学出版社,2014.
- [6] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法: HJ 759—2015[S]. 北京:中国环境科学出版社,2015.
- [7] 国家环境保护局. 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[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [8] US EPA. Sampling Method for Volatile organic compounds: M0031[S]. 1996.
- [9] Stationary source emissions - Determination of the mass Concentration of individual gaseous organic compounds - Sorptive Sampling Method Followed by Solvent Extraction or Thermal Desorption: CEN/TS 13649 - 2014[S]. 2014.
- [10] European Communities. Council Directive 1999/13/EC of 11 March 1999, on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents incertain activities and installations[S]. Official Journal of the European Communities, 1999.
- [11] European Union. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control[S]. Official Journal of the European Union, 2010.

· 简讯 ·

韩英美三国处理垃圾有啥招

人民日报报道 4月22日,第四十九个“世界地球日”如期而至。这一特别的日子再次提醒人类,作为我们共同的家园,地球正面临严重的生存危机。生产生活中不断增加的各类垃圾,严重破坏着生态环境和民众健康,如何处理这些垃圾,成为困扰各国的一道难题。

韩国寻找塑料垃圾处理中长期对策

韩国首都圈的绝大部分垃圾清运、分类公司宣布从4月起不再回收废塑料、聚苯乙烯泡沫塑料制品和塑料瓶等垃圾,使得许多韩国小区的塑料垃圾堆积如山,引发社区物业与居民间的巨大矛盾。为解决垃圾堆积问题,韩国环境部与首都圈48家垃圾清运公司就照常回收相应垃圾达成协议,针对可回收塑料垃圾采取补贴政策,敦促垃圾清运公司与各社区续订垃圾清运协议。韩国总统文在寅本月初表示,韩国人均塑料消费量居全球第一,对于塑料垃圾处理问题的认识却显著不足,对策也不够充分。希望有关方面能够综合整治生活垃圾,在回收、生产、消费、排放、筛选、再利用等各循环阶段制定根本性的中长期对策。

英国努力提高垃圾回收率

今年3月,英国政府出台了一项提案,提议效仿瑞典、德国等国,在英格兰地区实行饮料瓶回收押金制。消费者在购买包括塑料、金属或是玻璃材质的饮料瓶时,将需缴纳一定金额的押金,如果能将这些瓶子正确回收,则能够退回押金。类似政策目前已经在近40个国家实行,据英国《卫报》报道,实施了此项政策的国家,饮料瓶的回收率几乎都能超过90%。英国政府在1990年颁布了《环境保护法案》,明确了“垃圾”的定义和负责机制,同时出台了垃圾管理许可制度,此后又对法案中的部分原则进行了更新。2011年,英格兰和威尔士地区颁布了《垃圾管理规定》,其中一项是明确指出从2015年起,纸张、金属、塑料和玻璃要分类回收。然而,英国的垃圾回收率多年来一直不高,家庭垃圾回收率在44%左右,不仅无法与北欧国家相比,也不如邻近的德国。

美国旧金山计划2020年实现“零废弃”

据不完全统计,美国的垃圾最终走向是回收利用(包括直接回收、路边分类、堆肥、综合利用等)50%,填埋40%,焚烧10%。目前,美国一些城市在垃圾处理方面先行一步,取得良好效果。比如美国西部的旧金山是美国第一个禁止在食品服务中使用聚苯乙烯泡沫塑料的城市,要求对建筑垃圾进行强制性回收,禁止药店和超市中免费提供塑料袋,并强制居民和企业进行垃圾回收和堆肥分类。2013年,旧金山已经成功将80%的生活垃圾转化为可回收垃圾或者肥料。如今,旧金山计划到2020年全面实现“零废弃”。