

关于环境大气 NMHC 在线监测仪器比对验收方法的实验构想

陈少锋

(优泰科技(深圳)有限公司, 广东 深圳 518000)

[摘要]由于很多监测机构或工业园区, 购买了环境大气 NMHC 在线监测仪器, 但使用 HJ604 的方法对仪器进行比对验收, 比对结果存在极大的误差, 导致对仪器的验收不通过。本文参考了 HJ-759 与 TO-15 的方法, 对其进行改进后, 提出一仪器比对验收的实验构想: 利用相同的校准气体与检测器, 三级冷冻预浓缩仪做前处理进样, 苏玛罐采样, 模拟在线仪器的检测, 对所有化合物的色谱峰进行加和后再做定量, 在实验室进行比对分析。该方法提供更低的检测下限, 同时兼顾到低碳化合物的检测, 能更加准确的检测、还原环境大气或厂界大气的真实浓度, 为在线环境大气 NMHC 监测仪器的比对验收工作提供参考。

[关键词]NMHC; 环境大气; 在线监测仪器; 比对验收; 预浓缩

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2019)14-0044-02

An Idea about the Method of Atmospheric Environmental NMHC On-Line Monitoring Instrument Comparison

Chen Shaofeng

(Nutech®, Shenzhen 518000, China)

Abstract: As a result of a number of testing agencies or factories, the purchase of atmospheric environmental NMHC online monitoring instruments. However, HJ-604 method was used to conduct comparison and acceptance of the instrument, and there was a great error in the comparison result, which led to the failure of acceptance of the instrument. This paper reference HJ-759 and TO-15 method, after the improvement, to put forward a instrument than the method of comparison: use the same calibration gases and detector, level 3 frozen do pretreatment sample preconcentration device, SUMMA sampling, simulation of the online instrument testing, for all compounds chromatographic peak add and then do the quantitative analysis in lab. This method can provide a lower detection lower limit, while taking into account the detection of low carbon compounds, can more accurately detect and restore the true concentration of environmental atmosphere or plant boundary atmosphere, and provide a reference for the comparison and acceptance of online NMHC monitoring instruments.

Keywords: NMHC; On-line monitoring instrument; atmospheric environment; comparison; preconcentration

近年来, 国家对 VOCs 的管控越来越严格, 许多地方相继安装了环境大气在线 VOCs 的监测设备, 其中最主要的监测项目就是非甲烷总烃(NMHC)。仪器的验收比对方法也没有统一标准, 当前很多地方环保局或工业园区都不认同使用标准气体来对仪器进行考核验收, 其比对验收使用 HJ-604 的方法, 该方法明确: 当进样体积为 1.0 mL 时, 非甲烷总烃的测定下限是 0.28 mg/m³(以碳计)^[1], 体积浓度约为 520 nmol/mol, 针对较低浓度的环境大气监测是存在极大问题。同时, 很多第三方环境检测机构对环境大气或厂界大气的检测结果都在 0.8~1.5 mg/m³(以碳计约为 1.5~2.8 μmol/mol), 与许多在线环境大气监测 NMHC 的结果存在极大的差距, 导致仪器的验收无法通过。如何解决环境大气在线分析与离线实验室分析之间更准确的数据比对? 不同原理的在线仪器哪一个检测的数据更为真实准确?

针对存在的问题, 本文提出一个关于环境大气在线监测 NMHC 设备与实验室设备监测数据比对方法的设想。构思的实验主要关注两个点, 一是环境大气在线仪器跟离线实验室监测数据之间, 如何更有效的比对; 二是哪一种方法原理的在线仪器, 其检测能更加贴近环境大气 NMHC 的真值。本文设计了 2 个实验, 其构想如下:

1 实验部分

1.1 实验准备

实验仪器: FID 气相色谱仪, 毛管色谱柱, 气体冷阱浓缩仪, 浓缩仪自动进样器, 清罐仪, 气体稀释装置, GC-MS。^[2-3]

试剂和材料: 丙烷或正己烷标准气, (具体选择与在线环境大气监测仪器所使用的标准气相同, 并且使用与在线分析相同的浓度, 建议丙烷 25~200 nmol/mol, 正己烷 10~100 nmol/mol)。内壁惰性化处理的不锈钢采样罐, 抽成真空待用。特氟龙管, 三通接头。

PAMS 标气和 TO-15 标气。

1.2 方法原理

实验 1: 用内壁惰性化处理的不锈钢采样罐采集环境空气样品, 经三级冷阱浓缩、热解吸后, 进入气相色谱分离^{[2][4]}, 用 FID 检测器进行检测, 将所有色谱峰的峰面积进行加和后, 用标准气

进行定量计算。

实验 2: 用内壁惰性化处理的不锈钢采样罐采集环境空气样品, 经三级冷阱浓缩、热解吸后, 进入气相色谱分离^{[2][4]}, 用 MS 检测器进行检测, 使用 PAMS 标气和 TO-15 标气。能匹配到相应化合物的, 用相应的校正化合物进行定量, 没有相应校正物质的化合物, 使用出峰时间相近且有相同或相似官能团的校正物质进行定量, 将所有定量结果进行加和, 得出 NMHC 的结果。

1.3 实验方法和工作条件^[4]

样品采集: 在环境大气在线监测仪器所连接的采样总管分流接口处, 用特氟龙管和三通接头连接好, 一头连接在线仪器的采样进口, 一头连接到采样罐。在仪器开始采样的同时, 打开采样罐手拧阀采样, 采样方式与在线仪器相同, 可以是瞬时采样或恒流采样。将采样罐带回实验室分析。

实验方法, 空白的制备, 分析步骤(包括冷阱浓缩仪的设置条件, 气相色谱分析条件)等, 都可以参考标准 HJ 759-2015。

1.4 定量分析

实验 1: 采用在线监测仪器所使用的校准气体, 用其平均响应因子对所有色谱峰的面积总和进行定量计算, 样品中目标物的含量(μg/m³)按如下公式进行计算。

$$\rho = \frac{A}{RF} \times \frac{M}{22.4} \times f$$

式中:

ρ —样品中目标化合物的浓度 μg/m³;

A —所有出峰化合物的峰面积的加和, mm²;

RF —标准气体的平均响应因子, mm²/ppb;

f —稀释倍数, 无量纲;

M —标气碳的个数乘以 12 g/mol;

22.4—标态状态下(273.15K, 101.325kPa 下)气体的摩尔体积, L/mol。

实验 2: 可定量的组分, 请严格参照《HJ 759-2015 环境空气挥发性有机物的测定罐采样 气相色谱-质谱法》第八部分《结果计算与表示》进行计算。

没有定量物质可定量的化合物, 需要把该未知峰识别出来, 用邻近时间出峰且有相同或相似官能团的可定量组分的响应因

[收稿日期] 2019-05-13

[作者简介] 陈少锋(1988-), 男, 广东省潮州市人, 学士, 主要研究方向为 VOC 监测、VOC 监测仪器的研发与制造。

子,来给没有定量物质可定量的化合物进行定量。具体计算方法可参考《HJ 759-2015 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样 气相色谱-质谱法》第八部分《结果计算与表示》进行计算。

2 结论

(1)本方法的实验构想,针对环境大气、厂界大气在线 NMHC 监测仪器,至于其前处理模式是定量管直接进样或者是预浓缩

富集,都可以使用本方法进行比对。一般环境大气由于浓度较低,直接进样模式检出限高,存在较大问题,此处暂时不作讨论。但在环境大气污染较大或厂界中对 NMHC 的监测,直接进样或预浓缩富集进样模式,其监测结果基本一致。下面图 1 是在一处加气站附近,预浓缩富集和直接进样两种不同模式在线监测仪器测试结果的对比:

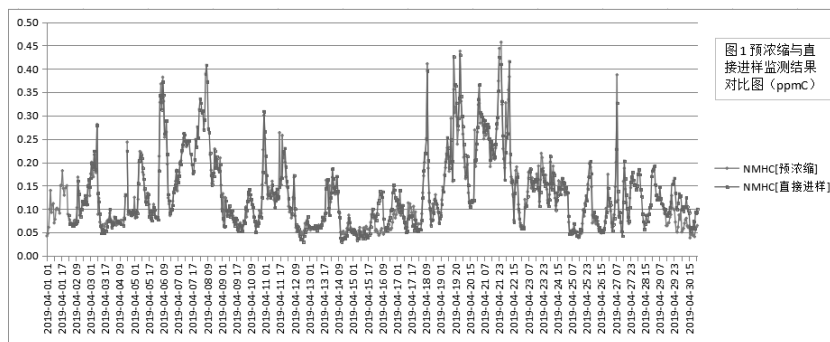


图1 预浓缩富集和直接进样两种模式的数据对比图
Fig.1 Data comparison between preconcentration and direct injection

由于在线 NMHC 监测仪器存在定量管直接进样和预浓缩富集再解吸两种进样模式,直接进样模式存在监测下限较高的问题,预浓缩富集再解吸模式存在不同化合物的吸附效率不同的问题。但从图 1 的对比实验来看,两种模式在一个月,相对误差小于 15% 的数据占 78.21%;相对误差小于 20% 的数据占 86.15%;相对误差小于 30% 的数据占 92.40%。从数据来看,在污染较大的加气站附近,两种模式所监测到数据的吻合性较好。

两种不同进样模式的仪器都没有专门的除水装置,直接进样模式下,实际进样量大约 1 mL,水分含量相对较小,预浓缩富集的进样量是 100 mL,10 度富集下,水分含量相对较高。但是,从图 1 的数据结果显示,在环境大气中水分含量对实际 NMHC 监测没有明显的影响。由此推理,即使离线对比中使用的三级冷冻分析法是有除水功能,但对数据的对比应该影响很小。

(2)本方法需对经典的实验方法 HJ759-2015 中三级冷冻的温度进行调整,以满足对低碳化合物的检测要求:一级冷冻、二级冷冻的温度需要设置到-170 度以下,二级冷冻的温度要设置到-40 度以下,柱温箱需要引入制冷控制,程序升温需从-30 度以下开始,才能保证低碳化合物的富集和检测。(使用中心切割技术,双柱双 FID,也能满足检测要求。)从而保证所检测到 NMHC 所含化合物的完整性和数据的可比性。从当前有限的数据分析看,大气或厂界中碳 2 化合物的浓度一般都在 10 nmol/mol 以下^[5-6],在 NMHC 含量低的大气中并不能无视其存在的贡献比例。

(3)经过改进后的实验方法,可以有效监测到 PAMS 和 TO15 共 108 种化合物,证明该方法能有效监测碳 2 到碳 12 的绝大部分化合物,并且对比 HJ604(测定下限 0.28 mg/m³)的检测方法,该方法具有更低的测定下限(0.8-8 μg/m³)。针对 NMHC 低浓度值的环境大气和厂界大气^[5-7],该方法更加具有全面性和准确性^[8-9],适

合用来与环境大气在线 NMHC 监测仪器的数据结果进行对比,能更有效的指导对环境大气在线 NMHC 监测仪器的比对验收工作。同时也能用于不同原理的在线 NMHC 监测仪器之间真实性与准确性的比较验证。

(4)对于实验 1,与环境大气在线 NMHC 监测仪使用相同的校准气体(单一的标准气体正己烷或丙烷)和检测器(FID),理论上,能有效减少对比实验的误差,也使得该测试结果可以与在线分析结果直接进行比较,不用通过有效碳转换或其他形式的转换再进行数据比较。由于该方法是使用深度制冷富集,而环境大气在线监测仪器一般是直接进样或浅度制冷富集,所以该方法理论上会比在线仪器的检测结果更为精准,更加贴近环境大气中 NMHC 的真值。(这一部分的对比实验构想,由于缺少部分实验仪器,纯粹从理论出发,推导的结果。)

(5)对于实验 2,则并不止追求环境大气在线监测仪器的比对,更是希望该实验结果能更加逼近环境大气中 NMHC 的真值。该方法使用 MS 检测器,能更好的识别不同的 VOCs,进而实现更好的定性工作。同时使用 PAMS 或 TO15 的标气或两者的混合标气,能对可识别到的有相应校准物质的化合物进行精准的定量,对于没有相应校准物质的化合物,则采用相邻时间出峰且有相同或相似官能团的校正物质进行定量,能对这部分化合物实现相对更为精准的定量。再将所有定量出来的结果进行相加,其结果理论上更为贴近环境大气中 NMHC 的真实浓度,但将会和在线分析结果有所偏离,测试结果如表 1 所示。对于偏离较大的测试结果,初步判断,可能是除烷烃类之外,其他官能团的化合物较多,在线仪器一般都是使用单标校准(正己烷),这些化合物在 FID 上响应的 RF 值与正己烷相差大所引起的。

表 1 使用实验 2 的方法与在线监测的对比结果

Tab.1 results of comparison between experiment 2 and online monitoring

| 分析方式 | 项目 | 山东点 1 | 山东点 2 | 山东点 3 | 山东点 4 | 广西点 | 深圳点 |
|--------------------|---------------------------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| 用实验 2 的方法 在实验室测试结果 | NMHC/ppb | 42.22 | 34.35 | 14.50 | 18.70 | 33.20 | 53.50 |
| | NMHC/(ug/m ³) | 149.69 | 122.37 | 53.20 | 65.60 | 111.1 | 201.20 |
| 环境大气在线监测仪器(预浓缩) | NMHC/ppb | 46.30 | 58.40 | 17.00 | 13.00 | 52.8 | 60.56 |
| | NMHC/(ug/m ³) | 148.82 | 187.71 | 54.64 | 41.79 | 169.71 | 194.66 |

参考文献

[1]HJ 604-2017, 环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测试[S].
[2]EPA TO -15, Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air[S].
[3]U. S. Environmental Protection Agency. Photochemical assessment monitoring stations(PAMS) performance evaluation program final report[R]. U. S: EPA, 1996.
[4]HJ 759-2015, 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样 气相色谱-质谱法[S].
[5]胡天鹏,李刚,毛瑶,等.某石油化工园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析[J].环境科学,2018,39(2):517-524.

[6]周炎,岳玎利,张涛.春季广州城区空气中 VOCs 来源解析[J].环境监控与预警,2017,9(1):42-47.
[7]冯超,崔建升,王立新,等.工业园区 VOCs 无组织排放监控罐采样-气质法的建立[J].煤炭与化工,2018,41(02):155-160.
[8]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.
[9]吕志勇,梁胜文,白石,等.VOCs 在线监测系统与 SUMMA 罐采样-气质联用法的比对分析[J].环境监测管理与技术,2017,29(5):40-43.

(本文文献格式:陈少锋.关于环境大气 NMHC 在线监测仪器比对验收方法的实验构想[J].广东化工,2019,46(14):44-45)