

Nutech 罐采样-大气预浓缩系统在工业园区无组织排放监控点空气

ODS 和 HFCs 监测中的应用

优泰（湖南）环保科技有限公司 长沙 410205

背景介绍

消耗臭氧层物质（Ozone Depleting Substances, ODS）是一类对大气臭氧层有破坏作用的化学物质，主要被用于做制冷剂、清洗剂、发泡剂、灭火器等，包括全氯氟烃(CFCs)、哈龙(Halon)、四氯化碳 (CTC)、甲基氯仿(1,1,1-三氯乙烷)、含氢氯氟烃(HCFCs)、含氢溴氟烃 (HBFCs)、溴氯甲烷(BCM)、甲基溴(一溴甲烷)和氢氟碳化合物（HFCs）这九类。前八大类卤代烃释放到大气中后会上升到平流层并聚积，在紫外线照射下释放出 Cl·自由基或 Br·自由基，催化臭氧光解反应，使臭氧层遭到破坏，导致过量紫外线辐射到达地球表面，危及人类和地球生物圈的安全。HFCs 是淘汰的臭氧层消耗物质的替代品，其本身不消耗臭氧，是一类具有高全球变暖潜能值的温室气体。

我国于 1991 年加入《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》，并相继接受了其框架下所有修正案。履约 30 多年以来，中国已完成包括 CFCs、哈龙、TCA、CTC、含氢溴氟烃、溴氯甲烷、甲基溴等 7 类物质受控用途的淘汰，正在实施含氢氯氟烃（HCFCs）的淘汰和替代。2021 年我国正式加入《基加利修正案》，氢氟碳化合物（HFCs）被纳入管控范围。当前，我国履约工作面临已淘汰物质持续监管、HCFCs 加速淘汰和 HFCs 管控三重压力叠加的挑战。

为更好地开展履约成效评估，展示我国在淘汰和削减 ODS 和 HFCs 上所做的努力，亟需摸清我国涉 ODS 和 HFCs 生产和大量使用的相关工业园区或企业周边大气中 ODS 和 HFCs 的浓度水平。2023 年中国环境监测总站印发了《工业园区消耗臭氧层物质和氢氟碳化合物监测技术要求（试行）》的通知（总站分析字[2023]163 号），确定在 10 个试点地区开展工业园区无组织排放监控点空气中 ODS 和 HFCs 的监测。

Nutech 解决方案

Nutech 基于对 ODS 和 HFCs 分析难点的深刻认识和解决经验的积淀，结合工业园区无组织排放监测点空气中 ODS 和 HFCs 污染的特点，在业内率先研制出除水除 CO₂ 模块，使用罐采样-除水除 CO₂ 模块-三级冷阱预浓缩系统应用于工业园区无组织排放监控点空气中 ODS 和 HFCs 的监测分析。



图 1 苏玛罐采样、除水除 CO₂ 模块除水除 CO₂、预浓缩仪处理、GC-MS 定性定量分析系统

工业园区无组织排放监控点空气中 ODS 与 HFCs 的分析参考 2022 年生态环境部发布的《环境空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体手工监测技术规范》（以下简称《技术规范》），该《技术规范》中针对无组织排放监控点空气测定采用校准曲线外标法校准，推荐建立 0.5ppb-20ppb 的 6 点浓度曲线，并且可根据实际样品浓度调整曲线浓度范围，保证目标化合物浓度在曲线浓度点范围内。Nutech 通过对多个工业园区无组织排放监控点空气样品的检测得出——工业园区无组织排放监控点空气中 ODS 与 HFCs 的浓度范围跨度较大，化合物的浓度范围在亚 pptv 至几百 ppbv 之间。这与工业园区内企业生产活动的差异性，以及不同企业使用的原料和工艺过程不同有关。为满足准确定量每个待测组分的需求，Nutech 根据实际的样品特点优化校准曲线，建立低中高三套浓度曲线，使得每个目标组分都可以得到精准的定量。

《技术规范》中规定了 34 种 ODS 与 HFCs 组分的检测方法，组分包含《工业园区消耗臭氧层物质和氢氟碳化物监测技术要求（试行）》里必测的 11 种 ODS 和 HFCs 组分。2021 年生态环境部发布的《碳监测评估试点工作方案》附件中明确了大气中含氟温室气体的监测要求，监测组分包含四氟化碳和三氟化氮这两个难捕集的超低沸点（约-130℃）化合物，两组分不在《技术规范》适用的 34 种组分范围内。Nutech 针对这两种物质，通过升级优化 Trap 结构与性能，获得了对四氟化碳和三氟化氮的完美捕集。当前 Nutech 已扩展至 44 种 ODS 和 HFCs 组分的监测，取得了满意的方法验证测试结果。

实际样品测试谱图。

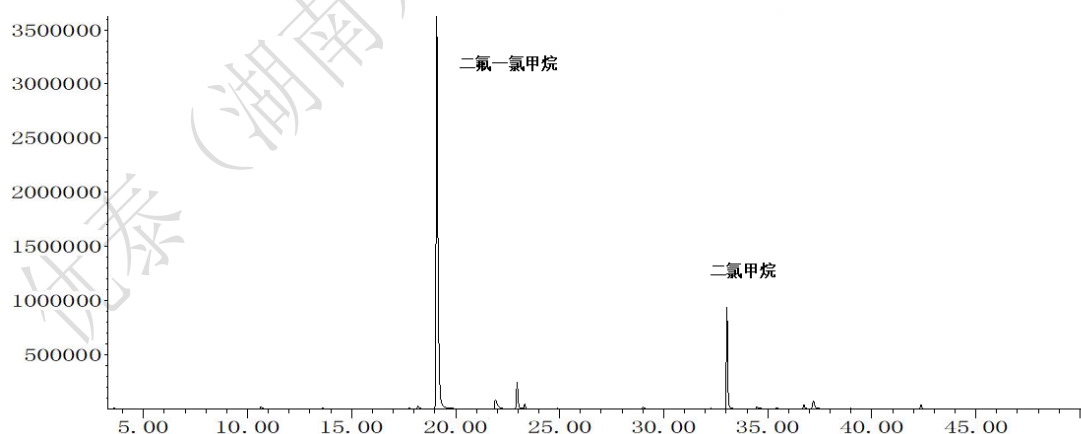


图 3 为某工业园区无组织排放监测点空气的 TIC 图。该无组织排放监测点空气中 ODS 和 HFCs 的浓度范围广, 为 0.2pptv-50ppbv, 大多组分的浓度值在大气背景浓度值的 10 倍以内, 仅有个别组分的浓度值达到 ppbv 级。

表 1 44 种测试组分信息

序号	组分名称	代码/化学式	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	四氟化碳	PFC-14	75-73-0	3.713	69	50
2	三氟化氮	NF ₃	7783-54-2	3.763	52	33/71
3	六氟乙烷	PFC-116	76-16-4	5.410	69	50/119
4	六氟化硫	SF ₆	2551-62-4	5.794	127	89/108
5	一氯三氟甲烷	CFC-13	75-72-9	6.142	69	50/85
6	三氟甲烷	HFC-23	75-46-7	7.059	51	69/50
7	三氟溴甲烷	Halon-1301	75-63-8	11.780	69	129/148
8	八氟丙烷	PFC-218	76-19-7	13.475	69	119/169
9	二氟甲烷	HFC-32	75-10-5	14.176	51	52
10	硫酰氟	F ₂ O ₂ S	2699-79-8	14.553	83	102/67
11	氟甲烷	HFC-41	593-53-3	15.554	34	33
12	五氟氯乙烷	CFC-115	76-15-3	15.759	85	119/135
13	五氟乙烷	HFC-125	354-33-6	18.089	101	51/50
14	二氟二氯甲烷	CFC-12	75-71-8	18.387	85	87/101
15	1,1,1-三氟乙烷	HFC-143a	420-46-2	18.629	69	65/64
16	二氟一氯甲烷	HCFC-22	75-45-6	19.453	51	67/50
17	八氟环丁烷	CFC-318	115-25-3	22.600	100	131/69
18	1,1,1,2-四氟乙烷	HFC-134a	811-97-2	23.295	83	69
19	氯甲烷	CH ₃ Cl	74-87-3	23.651	50	49/52
20	二氟一氯一溴甲烷	Halon-1211	353-59-3	24.651	85	129/131
21	1,1-二氟乙烷	HFC-152a	75-37-6	26.300	51	65/47
22	七氟丙烷	HFC-227ea	431-89-0	26.360	69	151/82
23	1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷	CFC-114	76-14-2	26.586	85	135/137
24	1,1,1,2-四氟-2-氯乙烷	HCFC-124	63938-10-3	27.535	67	51
25	1,1-二氟-1-氯乙烷	HCFC-142b	75-68-3	27.670	65	45
26	溴甲烷	MBr	74-83-9	27.971	94	93/96

27	三氯氟甲烷	CFC-11	75-69-4	29.149	101	103,66
28	1,1,1,3,3,3-六氟丙烷	HFC-236fa	690-39-1	29.553	69	64,133
29	2-氯-1,1,1-三氟乙烷	HCFC-133a	75-88-7	30.835	118	83,120
30	碘甲烷	MI	74-88-4	32.546	142	141,127
31	1,1,1,3,3-五氟丙烷	HFC-245fa	460-73-1	33.149	64	115
32	二氯甲烷	DCM	75-09-2	33.328	84	49,86
33	1-氟-1,1-二氯乙烷	HCFC-141b	1717-00-6	34.709	81	61
34	2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷	HCFC-123	306-83-2	34.807	133	135
35	三氯三氟乙烷	CFC-113	76-13-1	34.800	101	151,103
36	1,2-二溴四氟乙烷	Halon-2402	124-73-2	35.490	179	181,129
37	三氯甲烷	CHCl ₃	67-66-3	37.007	83	85,47
38	四氯化碳	CTC	56-23-5	37.356	117	119,121
39	三氯乙烯	C ₂ HCl ₃	79-01-6	39.158	95	132,130
40	1,1,1,3,3-五氟丁烷	HFC-365mfc	406-58-6	39.476	65	133,69
41	十氟戊烷	HFC-43-10mcc	138495-42-8	40.648	69	51,95
42	1,1,1-三氯乙烷	TCA	71-55-6	40.700	97	99,61
43	四氯乙烯	PCE	127-18-4	42.530	166	129,124
44	三溴甲烷	CHBr ₃	75-25-2	49.340	173	171,175

结论

Nutech 罐采样-除水除 CO₂ 模块-三级冷阱预浓缩- GCMS 系统可对工业园区无组织排放监控点空气中的至少 44 种 ODS 和 HFCs 进行监测分析，方法验证数据满足《工业园区消耗臭氧层物质和氢氟碳化物监测技术要求（试行）》的测试要求，已实际应用于总站分析字[2023]163 号文件试点地区多个工业园区的样品分析，并取得较好效果。

针对 ODS 和 HFCs 分析需求，优泰科技推出预浓缩仪应用升级方案，在原有标准版预浓缩仪基础上，更换 Trap 和外扩增加除水除 CO₂ 模块，即可实现包括 CF₄、NF₃ 在内的数十种 ODS 和卤化物的分析，且可切换回原标准版预浓缩仪，从而大大提高仪器利用率，节省成本。