

分析与检测

化工园区空气中非甲烷总烃与挥发性有机物的定量关系

余益军, 戴玄吏, 王荣俊, 杨旭, 李春玉

(常州市环境监测中心站, 江苏 常州 213001)

[摘要] 采用美国环保署(EPA)推荐的TO14/15方法和自动监测测定了某化工园区空气中挥发性有机物(VOC)以及非甲烷总烃, 测定结果显示化工园区空气中非甲烷总烃与VOC的定量关系可以通过有效碳质量浓度建立, 即非甲烷总烃有效碳质量浓度和VOC有效碳质量浓度之和相等。并藉此定义总有效碳解析度(R)以表征空气自动监测选定项目对空气有机污染的覆盖率指标, 计算结果表明该空气自动监测选定的11项指标平均可表征该区域空气有机污染的71%。

[关键词] 非甲烷总烃; 定量关系; 有效碳

[中图分类号] X 511 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2010)05-0454-04

Quantitative Relationship between Non-methane Hydrocarbons and Volatile Organic Compounds in Air of A Chemical Industrial Park

Yu Yijun, Dai Xuanli, Wang Rongjun, Yang Xu, Li Chunyu

(Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou Jiangsu 213001, China)

Abstract Non-methane hydrocarbons and volatile organic compounds (VOC) in air of a chemical industrial park were determined by the park's automatic monitoring station using EPA recommended method of TO14/15. The determination results indicate that the quantitative relationship between non-methane hydrocarbons and VOC can be established based on the effective carbon mass concentration, that is to say, the effective carbon mass concentration of non-methane hydrocarbons is equals to the sum of that of VOC. Thereby the resolution of total effective carbon (R) was defined to characterize the coverage fraction of selected parameters in air automatic monitoring on air organic pollution. The results show that the 11 selected parameters can represent averagely 71% of air organic pollution in this area.

Key words non-methane hydrocarbon; quantitative relationship; effective carbon

化工园区日益成为中国化工发展的主流模式, 园区的开发和建设对地区经济发展起到了很好的带动作用, 但同时也带来挑战。环境污染是最急待解决的问题之一, 其中挥发性有机物(VOC)浓度超标成为环境投诉的重要原因之一, 相关处理方案成为技术开发的重要热点^[1-3]。丁会请^[4]以2,6-二苯吡喃多孔聚合物(Tenax-TA)吸附/热解吸调查了大连经济技术开发区空气中VOC的浓度水平及影响, 发现苯乙烯、三氯乙烯和苯的浓度均超出了

成人可接受范围。非甲烷总烃(NMHC)是我国环境监管的常用指标, 用于宏观表征空气的VOC污染状况。NMHC的组成各有特点^[5,6], 但是NMHC与VOC组分之间的关系却鲜见报道。为加强管

[收稿日期] 2010-02-20 [修订日期] 2010-04-30

[作者简介] 余益军(1982-), 男, 浙江省龙游县人, 硕士, 助理工程师, 从事环境有机分析。电话 13616107160, 电邮 yijun_yu@gmail.com。

理, 南京、苏州、宁波等地在重点化工园区周边设立空气自动监测站, 监控包括企业特征污染物在内的若干环境污染项目, 为研究城市或区域空气污染情况及发展趋势提供监测数据。但是选测项目对 VOC 污染有多少覆盖率, 一直以来都未有答案。

本工作立足于某化工园区空气自动监测站, 结合自动监测以及现场采样、实验室分析两种方式, 基于氢火焰离子化检测器 (FID) 原理, 探讨 NMHC 与各 VOC 组分之间的定量关系, 并建立反映空气自动监测站选测项目对空气有机污染覆盖率的指标, 为自动监测站监测项目优化提供数据支持。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

含有 64 种 VOC 物质的标准气体: 美国 Spectra Gases 公司。

ALPHA 115 型甲烷 - 非甲烷总烃分析仪、GC955-615 型在线气相色谱仪: 荷兰 Synspec 公司; 3551DS 型大气 VOC 预浓缩系统: 美国 Nutech 公司; 气相色谱质谱联用仪 (GC-MS): Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 试样采集

采样点位于某化工园区主导风向下风位置。空气自动监测站采样。气体由泵抽入, 经不锈钢管后直接测定甲烷和 NMHC 的质量浓度, 每 3 min 测定一次, 再求得日均值; 经吸附材料 (Tenax 管) 预浓缩后测定苯浓度等 11 个项目, 每 0.5 h 自动监测一次, 再求得日均值。人工分析以 6 L 不锈钢苏码罐采集试样^[7], 苏码罐使用前以高纯氮气清洗并抽至真空, 限流阀控制流速, 连续采样 24 h。

1.3 有效碳质量浓度假设与计算

NMHC 质量浓度由氢火焰离子化检测器 (FID) 测得。在 FID 火焰中, 烃类发生热氢解反应形成甲烷、乙烯和乙炔等混合物, 非甲烷烃类再进一步加氢成饱和烃, 然后发生 C-C 键断裂, 最终所有碳原子定量转化成最基本、共同的响应单位, 即甲烷, 因此烃类在 FID 上基本是等碳响应, 即分子中有一个碳原子就有一份响应; 而对于含有杂原子的非烃类物质, 其在 FID 中的反应则是与杂原子 (X) 相连的碳转化成甲烷或者其他含杂原子的分子 (如 CO、HX、HCN 等), 其余碳转化成甲烷^[8]。有机物在 FID 中的响应特征可用相对质量响应值 (S_m) 表示, 并与有机物有效碳数 (ECN, 指某化合物相对于正

构烷烃分子产生同等响应的碳原子数) 密切相关, 见式 (1)。

$$S_{m,i} = \frac{m_i \cdot A_s}{m_s \cdot A_i} = \frac{ECN_i \cdot M_s}{n_c \cdot M_i} \quad (1)$$

式中: m_i 、 A_i 、 ECN_i 和 M_i 分别是被测组分的质量、色谱峰面积、有效碳数和相对分子质量, m_s 、 A_s 、 n_c 和 M_s 分别是基准物的质量、色谱峰面积、有效碳数和相对分子质量。

部分化合物以苯为基准的 ECN 可由文献 [9] 获取, 其余化合物可由文献 [8] 获取基于正庚烷的 ECN 预测值。由于上述化合物基准物不同, 为便于比较, 根据文献 [9] 中甲烷、正庚烷基于苯的 ECN, 转换为 S_m 值, 统一将上述化合物的 S_m 值换算成以甲烷为基准。

假设总烃中各化合物在 FID 中的响应都为等碳响应, 那么 NMHC 和各组分的有效碳数的总和应一致, 见式 (2)。

$$ECN_{NMHC} = \sum_i ECN_i \quad (2)$$

ECN 转化为有效碳质量浓度, 以 $\rho(EC)$ 表示, 见式 (3)。

$$R = \frac{\sum_i \rho(EC)_i}{\rho(EC)_{NMHC}} \quad (3)$$

式中: R 为总有效碳解析度, 用于定量表征选测项目对空气有机污染程度的覆盖率。

化合物 i 的实测质量浓度 ρ 与有效碳质量浓度 $\rho(EC)$ 之间的关系转化见式 (4) 和式 (5)。

$$w(EC)_i = \frac{ECN_i \times 12}{M_i} \times 100\% \quad (4)$$

$$\sum_i \rho(EC)_i = \sum_i \rho_i \cdot w(EC)_i \quad (5)$$

式中: $w(EC)_i$ 表示折合后有效碳在化合物 i 中的质量分数, 12 和 M_i 分别为碳和化合物 i 的相对分子质量。

1.4 分析方法

采用甲烷 - 非甲烷总烃分析仪和在线气相色谱仪分别测定 NMHC 和 11 种有毒有害气体; 参考美国环保署推荐的 TO14/15 方法, 苏码罐试样经预浓缩后进行 GC-MS 分析^[10], 电子电离源 (EI), 全扫模式采集数据, 扫描范围为 29~200 u 升温程序: 起始温度 45 °C 保持 6 min 以 8 °C/min 升温至 120 °C, 再以 15 °C/min 升温至 220 °C, 保持 11 min。

2 结果与讨论

2.1 NMHC与 VOC的定量关系

苏码罐法与自动监测法的日均值结果对比见

表 1。由表 1 可见, 苏码罐法与自动监测法的日均值结果除苯、二甲苯有所偏离外, 其余均吻合较好, 这是由于化工园区的污染排放存在间歇性, 所以采样方式上的偏差可带来苯、二甲苯的偏离。

表 1 苏码罐法与自动监测法的日均值结果对比

废气组分	ECN _i (基于甲烷)	M _i	w(EC) _i	苏码罐法		自动监测法	
				$\rho_i / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho(\text{EC}) / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho_i / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho(\text{EC}) / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
丙烯	2.72	42.1	78	0.009	0.007	未测定	未测定
氯甲烷	0.80	50.5	19	0.026	0.005	未测定	未测定
氯乙烯	1.92	62.5	37	0.004	0.001	未测定	未测定
甲醇	0.48	32.0	18	0.018	0.003	未测定	未测定
戊烷	4.82	72.1	80	0.018	0.014	未测定	未测定
己烷	6.09	86.2	79	0.009	0.007	未测定	未测定
丙酮	1.83	58.1	38	0.062	0.024	未测定	未测定
二氯甲烷	0.70	84.9	10	0.048	0.005	未测定	未测定
乙酸乙酯	2.15	88.1	29	0.009	0.003	未测定	未测定
三氯甲烷	0.59	119.4	6	0.008	0	0.007	0
苯	5.61	78.1	86	0.070	0.060	0.034	0.029
1, 2- 二氯丙烷	2.52	113.0	27	0.006	0.002	未测定	未测定
甲苯	6.35	92.1	83	0.073	0.060	0.068	0.056
四氯乙烯	2.01	165.9	15	0.020	0.003	未检出	未检出
乙苯	7.01	106.2	79	0.014	0.011	0.017	0.014
二甲苯	6.94	106.2	78	0.007	0.005	0.019	0.015
苯乙烯	7.22	104.1	83	0.011	0.009	0.012	0.010
丙烯腈	2.01	72.1	33	未检出	未检出	0.090	0.030
氯苯	6.86	112.5	73	未测定	未测定	0.003	0.003
四氯化碳	0.48	153.8	4	未检出	未检出	0.015	0.001
NMHC	1.00	16.0	75	未检出	未检出	0.272	0.204

由表 1 计算可得, 苏码罐法测得各被测污染物的质量浓度折算为有效碳质量浓度后的和为 0.219 mg/m³, 自动监测法测得 NMHC 质量浓度折算为有效碳质量浓度后的和为 0.204 mg/m³, 可见折算后各被测污染物有效碳质量浓度之和与折算后 NMHC 的有效碳质量浓度吻合较好, 证明有效碳质量浓度的假设与计算在该站点适用。因此 NMHC 与具体有机污染物之间可通过有效碳这一概念建立定量关系。

2.2 大气自动站选定监测项目对有机污染程度的定量指示

该空气自动站选定监测苯、甲苯等 11 项有毒有害气体, 其中间、对二甲苯色谱峰重叠, 实出 10 个数据(三氯甲烷、苯、甲苯、四氯乙烯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、丙烯腈、氯苯、四氯化碳)。基于有效碳质量浓度假设, 以式 (3) 定义的 R 考察此选定 11 个指标的小时均值对总有效碳解析度即选测项目对空气有机污染的覆盖率。

自 2009 年 10 月 25 日到 2010 年 1 月 17 日期间, 选测项目对总有效碳解析度 R 分布图和累计百分数见图 1。由图 1a 可见, R 有较大波动, 基本呈现正态分布, R 均值为 0.71, 即该空气自动监测站选定监测的苯、甲苯等 11 项有毒有害气体总体上解析了约 71% 的总有效碳质量浓度。这可为后续指标优化提供参考。由图 1b 可见, 86.8% 的 R 值小于 1。根据定义, R 值应小于 1, 而实际运行中 $R > 1$ 的

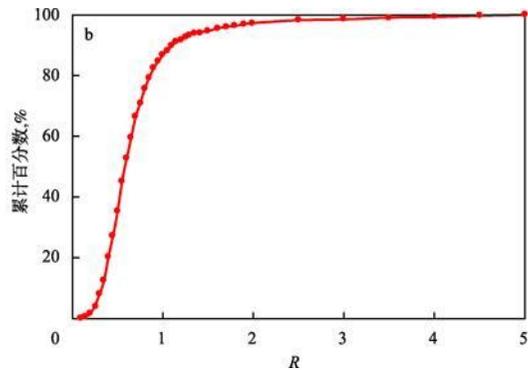
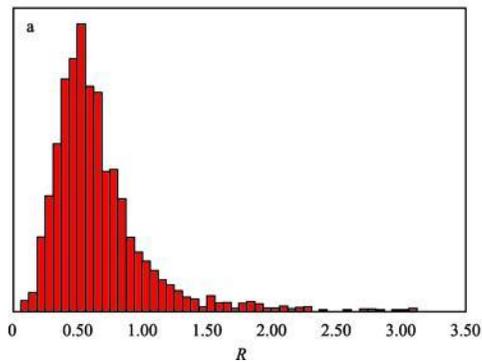


图 1 选测项目对总有效碳质量的解析度 R 分布图和累计百分数

部分 VOC 由于在 FD 中形成的甲烷很少 (如甲酸) 或难以直接形成甲烷 (如恶臭气体之一的 CS_2), 所以它们在 FD 中响应很小或者无响应, 因此以基于 FID 响应值的 NMHC 存在掩盖空气有机污染问题的可能性, 在全面反映空气有机污染程度上存在一定风险。

3 结论

a) 从 FD 检测器的响应原理出发, 首次提出“有效碳质量浓度”概念, 通过自动监测与苏码罐系统分析某化工园区的空气中挥发性有机物污染状况, 发现各被测污染物有效碳质量浓度之和 (0.219 mg/m^3) 与折合后 NMHC 的有效碳质量浓度 (0.204 mg/m^3) 吻合较好, 可见化工园区空气中 NMHC 的有效碳质量浓度等于各 VOC 组分有效碳质量浓度之和, 从而可建立两者之间的定量关系。

b) 探讨了某化工园区自动监测站选定监测项目的污染程度, 在三个月试运行期间, 选定的 11 项指标平均可解析该区域空气有效碳质量浓度的 71%, 其中 $R > 1$ 的累积百分数为 13.2%, 这与采样频率以及甲烷-非甲烷总烃分析仪和在线气相色谱仪的线性范围不一致有关。

频率为 13.2%。考虑到 NMHC 和其他 11 种选测项目的采样频率差异可带来偏差, R 值应允许一定幅度偏离。甲烷-非甲烷总烃分析仪和在线气相色谱仪的线性范围不一致则可能是更主要原因: 前者线性范围更大, 后者在高浓度下响应-浓度曲线斜率显著变小, 因此在较高浓度状况下测定值会偏高较多, 从而使 $R > 1$ 。总体而言 R 值越大污染程度越重, 因此 R 值可以侧面反映污染状况。

参 考 文 献

- 1 张云, 李彦锋. 环境中 VOC 的污染现状及处理技术研究进展. 化工环保, 2009, 29(5): 411~415
- 2 刘先锋, 杨春平, 曾光明等. 生物过滤法处理挥发性有机物的模型. 化工环保, 2008, 28(3): 235~238
- 3 李守信, 宋剑飞, 李立清等. 挥发性有机化合物处理技术的研究进展. 化工环保, 2008, 28(1): 1~7
- 4 丁会请. 大连经济技术开发区空气中挥发性有机物的检测与健康风险评估: [学位论文]. 大连: 大连理工大学环境与生命学院, 2006
- 5 张俊刚, 王跃思, 王珊等. 北京市大气中 NMHC 的来源特征研究. 环境科学与技术, 2009, 32(5): 35~39
- 6 刘景锋, 石晓枫, 邓永智等. 对油品仓储区大气中 NMHC 特征的监测分析. 环境科学与技术, 2006, 29(2): 54~56
- 7 肖珊美, 何桂英, 陈章跃. 苏码罐采样预浓缩-GC-MS 测定空气中的挥发性有机化合物. 光谱实验室, 2006, 23(4): 671~675
- 8 吴烈钧. 气相色谱检测方法. 北京: 化学工业出版社, 2005. 52~62
- 9 李浩春. 分析化学手册: 气象色谱分析. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999. 703~704
- 10 黄山, 邵敏, 陆思华. 北京某小学室内外 VOC 浓度及有毒害物种识别. 环境科学, 2008, 29(12): 3326~3330

(编辑 张艳霞)