DOI:10.19789/j.1004-9398.2023.04.007
文献引用:耿冬梅,王丽敏,葛福玲,等.提高实验室气相色谱法测试非甲烷总烃准确度研究[J].首都师范大学学报(自然科学版),2023,44(4):36-40. GENG D M,WANG L M,GE F L,et al. Improving the accuracy of laboratory gas chromatography for the determination of non-methane hydrocarbons[J]. Journal of Capital Normal University(Natural Science Edition),2023,44(4):36-40.

提高实验室气相色谱法测试非甲烷总烃准确度研究*

耿冬梅，王丽敏**，葛福玲，于秀彦，汪碧芬

（山东省威海生态环境监测中心，山东 威海 264200）

摘要:为了解决固定污染源非甲烷总烃(NMHC)在线监测系统比对中,在实验室中气相色谱(GC)法检测样品结果偏低的问题,本文选取便携式分析仪和GC仪进行实验对比,从载气选择、标准参考气体、储存时间和样品前处理等方面,分析对NMHC检测的影响,以提高实验室测试结果的准确性。结果表明,现场采样完成后,样品需避光并低温保存运输。样品需放理化干燥箱中加热至液滴凝结现象消除后方可上机测试,从采样到分析要在8 h内完成;对于不同行业成分较复杂的废气组分,建议采用甲烷、丙烷混合标准气体,这样测定结果更接近固定污染源原始排放量。本研究结果可为环境管理部门监管污染源排放提供技术支持。

关键词:气相色谱法;便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法;比对
中图分类号:X830.2;G305 **文献标识码**:A

Improving the accuracy of laboratory gas chromatography for the determination of non-methane hydrocarbons*

GENG Dongmei，WANG Limin**，GE Fuling，YU Xiuyan，WANG Bifen

（Weihai Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province, Weihai Shandong 264200）

Abstract: In order to solve the problem of low sample detection results by gas chromatography (GC) in the comparison of online monitoring system for non-methane total hydrocarbon (NMHC) of stationary pollution source, this paper selected portable analyzer and GC instrument for experimental comparison, and analyzed the influence on NMHC detection from the aspects of carrier gas selection, standard reference gas, storage time and sample pretreatment to improve the accuracy of laboratory test results. The results show that after the on-site sampling is completed, the samples should be stored away from light and transported at low temperature. Before machine testing, the samples should be heated in the physical and chemical drying oven until the droplet condensation phenomenon is eliminated. The samples should be tested within 8 h from sampling to analysis and for the analysis of complex components in different industries, it is recommended to use methane and propane mixed standard gas, so that the determination results are closer to the original emission concentration of fixed

收稿日期:2022-08-15
* 山东省环境科学学会基金项目(202208)
** 通信作者:416303074@qq.com

pollution sources. The results of this study will provide technical support for environmental management departments to supervise the emission of pollution sources.

Keywords: gas chromatography; portable catalytic oxidation-hydrogen flame ionization detector method; comparison

CLC: X830.2; G305 **DC**: A

0 引 言

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)在光照的条件下能够与空气中的氮氧化物结合形成光化学烟雾,严重危害人体健康[1],也是大气臭氧的重要来源[2]。"十四五"期间VOCs已经取代SO_2成为大气环境质量的约束性指标之一[3-4]。在各类工业生产过程中,由于排入大气中的挥发性有机物种类繁多、成分复杂,很难全面监测,相关标准中涉及的VOCs指标,均选择非甲烷总烃(non-methane hydrocarbon, NMHC)作为综合性控制指标。监测NMHC含量,在总量控制、排污许可核算等方面具有重要意义[5],可为环境监管和废气治理提供有力支撑。目前NMHC检测方法包括实验室手工监测方法和现场便携式仪器监测方法。这2种方法都具有操作简单,重现性较好的优点。前者采用气相色谱(gas chromatography, GC)法检测,适用于环境空气、固定污染源废气的监测,检出下限低、灵敏度高;后者大多采用便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)检测,适用于固定污染源有组织排放废气的监测,检出下限较前者高。目前文献关于实验室监测法主要集中在样品保存[6-7]、采样容器洁净程度[8]、采样器具材质[9-10]和进样前加热[5]等研究,大部分文献只是针对其中1~2个方面进行了详细探讨;对于现场监测方法的研究多是从转化率[11]、传输管线加热[12]、准确度和精密度[13]等方面与烟气在线监测系统(continuous emission monitoring system, CEMS)的比对研究。目前,尚没有文献较为系统地进行实验室监测法和现场测试法的比对研究。

2018年生态环境部发布了《关于加强固定污染源废气挥发性有机物监测工作的通知》[14],要求各地市应加强污染源自动在线监测。谢馨等[11]采用便携FID分析仪与固定污染源在线监测系统比对,表明便携FID分析仪的监测结果相对误差较小(3.7%),手工监测结果相对误差较大(48.3%)。这是因为采用便携FID分析仪避免了样品运输和保存过程中产生的吸附、分解和二次解离等变化,更适用于固定污染源NMHC日常监测管理。由于NMHC便携式FID分析仪价格昂贵,各市、县监测中心没有普及,NMHC分析还通常以实验室分析为主。实际操作中,与现场的FID法相比,实验室GC法在污染源监测中的结果通常偏低,为此本文拟进行实验室监测法和现场测试法比对,针对二者结果存在的差距展开讨论,拟从样品运输、保存以及测试过程中的测试条件等进行优化,减少实验室分析的误差、提高数据准确度,并结合6种实际样品进行验证,以使实验室监测法能更好地满足固定污染源NMHC日常监测管理技术要求。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

低质量浓度标准气体样品(理论值总烃42.86 mg/m^3、甲烷16.07 mg/m^3、丙烷26.79 mg/m^3),中质量浓度标准气体样品(理论值总烃91.07 mg/m^3、甲烷42.86 mg/m^3、丙烷48.21 mg/m^3),高质量浓度标准气体样品(理论值总烃273.21 mg/m^3、甲烷128.57 mg/m^3、丙烷144.64 mg/m^3),除烃空气(总烃质量浓度(含氧峰)≤0.40 mg/m^3,以甲烷计)均购自济南德洋特种气体有限公司;纯度≥99.999%的N_2、H_2和高纯空气均购自威海市新月化玻有限公司;3L泰德拉气袋(以下简称气袋)购自上海安谱有限公司。

1.2 仪器

使用上海一恒科学仪器有限公司生产的DHG-9040A型号电热鼓风干燥箱进行样品上机前加热处理;使用北京雪迪龙科技股份有限公司生产的MODEL2052型号动态气体稀释仪进行标准样品气体稀释配气;使用意大利Pollution s.R.l公司生产的PF-300型号的便携式FID仪分析现场NMHC含量,配有完全加热型FID,采样流量为800 mL/min,每15 s分析1组数据;使用美国安捷伦科技有限公司生产的7890B型GC仪在实验室分析NMHC含量,配有双通道FID检测器,1 mL定量管进样器,配有总烃填充柱(2 m×4 mm,60~80目硅烷化玻璃微珠)和甲

烷填充柱(2 m×4 mm,60~80目GDX-502担体),进样口温度为110 ℃、柱温为70 ℃、检测器温度为220 ℃、柱流量为1 mL/min,燃烧气为高纯H_2、流量为40 mL/min,助燃气为空气、流量为400 mL/min,不分流进样。

1.3 实验步骤

参照《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》[15]和《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法:DB37/T 3922—2020》[16]进行测试。本文主要从载气选择、标准参考气体、储存时间和样品前处理等方面进行方法比较。本文的标准气体样品均为甲烷和丙烷的混合标准气体,实验室GC法测试NMHC运行时间10 min,比标准中的运行时间(2 min)长[15]。

(1)载气选择。选用低质量浓度标准气体样品,以高纯空气为平衡气。使用2种仪器,分别测试6次,计算结果平均值。

(2)标准参考气体影响。为了验证标准气体是否对实验有影响,将标准稀释气和标准气体接入动态气体稀释仪,用标准稀释气体将低密度混合标准气体逐级稀释得到5种密度气体,分别编号为1、2、3、4和5,对应甲烷密度分别为1.00、2.01、4.02、8.04和16.07 mg/m^3,对应丙烷密度分别为1.67、3.35、6.70、13.40和26.79 mg/m^3。采用实验室GC法对每个密度分析3次,取平均值,计算响应值(峰面积)与标准气体密度(以碳计)的比值(λ),计算公式为

$$\lambda = \frac{A}{\rho}, \tag{1}$$

式中:A为峰面积,ρ为密度。比较甲烷和丙烷对FID响应的差异,λ相对误差在3.0%无显著差异[10]。

(3)储存时间影响。分别在气体储存时间为0、8、12、24和48 h时,抽取已知低、中和高质量浓度标准气体样品分析,结果以碳计,采用实验室GC法重复检测3次,分析结果误差。

(4)样品前处理。对6家不同行业的废气进行现场和实验室监测。现场监测使用便携FID法,实验重复3次。采集2份平行双样品备用,避光保温措施运输,在实验室检测。样品运输至实验室后立即分析,为验证样品测试前加热处理能提高数据准确性的假设,分别对样品进行常温和加热(温度100 ℃,平衡2 min)后[15]GC检测,从采样完毕到分析时间总耗时不超过8 h。重复检测3次,计算结果平均值、实验室和现场监测的结果误差。

2 实验结果

2.1 载气影响

当载气为高纯N_2时,GC仪测得总烃、甲烷和NMHC的密度范围分别为42.56~43.87、16.02~16.46和26.54~27.41 mg/m^3,对应平均值分别为42.91、16.23和26.68 mg/m^3;当载气为除烃空气时,FID法测得总烃、甲烷和NMHC的密度范围分别为42.76~43.33、16.02~16.21和26.68~27.02 mg/m^3,对应平均值分别为42.93、16.12和26.81 mg/m^3。计算可得2种方法有关总烃、甲烷、NMHC的相对偏差均为0.2%。

2.2 标准参考气体影响

不同密度的混合气体对FID的响应结果如表1所示。甲烷、丙烷的峰面积/密度的值分别为35.6~39.8、34.9~38.7 m^3/mg,二者对FID检测器响应相对误差为1.8%~2.9%。可知,在相同的条件下,混合气体对FID检测器响应无明显差异。因此,甲烷或甲烷与丙烷混合气均可作为标准气体。

表1 不同密度混合气体对氢火焰离子化检测器的响应

单位:m^3/mg

编号	甲烷	丙烷	相对误差/%
1	39.8	38.7	2.8
2	35.6	34.9	2.0
3	39.4	38.7	1.8
4	36.3	35.3	2.9
5	37.4	38.4	2.7

2.3 储存时间影响

不同密度标准样品随储存时间变化的检测误差列于表2。与标准气体理论值相比,低质量浓度标准样品中总烃、甲烷和NMHC密度的相对误差在8、12、24和48 h时分别降低了1.0%~2.0%、2.0%~3.1%、5.0%~6.2%和10.0%~14.4%;中质量浓度标准样品中总烃、甲烷和NMHC密度的相对误差分别降低了0.8%~1.5%、2.0%~2.4%、4.7%~5.2%和9.0%~13.0%;高质量浓度标准样品中总烃、甲烷和NMHC密度的相对误差分别降低了0.8%~1.5%、2.0%、4.0%和8.1%~12.3%。

2.4 样品前处理加热的影响

6个行业典型VOCs检测结果列于表3。6种样品现场检测结果为5.62~46.20 mg/m³,实验室常温检测结果为3.21~30.20 mg/m³,与现场检测结果相比,误差为-45.9%~-29.5%;实验室加热后检测结果为5.41~45.20 mg/m³,与现场检测结果相比,误差为-11.2%~-2.3%;与实验室常温检测结果相比,实验室加热和现场的检测结果误差更小,6个行业典型VOCs检测结果均更接近现场检测结果。实验室常温检测中,检测误差最大的样品是汽车制造行业样品(-45.9%),其现场和实验室常温测试结果分别为5.93和3.21 mg/m³;实验室加热后检测中,检测误差最大的样品是包装印刷行业样品(-11.2%),其现场和实验室加热后测试结果分别为35.60和31.60 mg/m³。因此,实验室检测时可采用加热处理。针对不同行业的典型VOCs,其典型特征因子和治理技术也不同,如表面涂装行业,常用治理技术是催化燃烧和活性炭吸附法,典型特征因子是芳香烃、酯类和酮类。

3 讨 论

本研究对于载气的影响结果表明,2种方法的检测结果偏差很小(0.2%),可以忽略载气带来的偏差。因此,不同检测仪器的使用,不是造成检测结果误差较大的原因。本文标准参考气体的实验中,与使用甲烷作为标准气体相比[15],使用甲烷和丙烷混合气体作为标准气体对FID响应无明显差异;本文的分析时间(>10 min)超过了标准中的分析时间(2 min)。这进一步表明,当废气成分较为简单时,采用甲烷做标准气体可实现快速检测;当废气成分较为复杂时,采用甲烷和丙烷混合气体作为标准气体可最大限度地将复杂废气组分完全流出色谱柱,减少残留实现组分的分离分析。

FID法是现采现检,而GC法的样品采集、储存和检测是分步完成。气体样品的储存方式和储存时间会影响检测结果。不同容器对样品的吸附和储存效果不同,如铝箔材质对非甲烷总烃的吸附作用要高于玻璃材质[17];而玻璃材质密封性能较差[10];气袋吸附作用小、稳定性高,且不与袋内气体发生反应,气袋可重复使用。本文以气袋储存样品。对于新的气袋,需用除烃空气清洗至总烃浓度低于方法的检出限[18],则可直接用于样品采集;对于旧气袋,尤其是采集过高质量浓度污染样品的气袋,可利用干燥箱加热气袋3次,再使用除烃空气进行置换,当总烃质量浓度低于方法的检出限[9]时,可用于样品采集。对于部分气体样品,如光照下会发生化学反应的气体,建议采集后避光运输[8];在高温下采集到的气体,为避免温度骤降导致气体被吸附或凝聚,建议采集后保温运输[9-10]。不同行业标准对于废气样品的保存时间规定不同,如《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:

表2 不同质量浓度标准样品随储存时间变化的检测误差 单位:%

类型	低质量浓度					中质量浓度					高质量浓度				
	0	8 h	12 h	24 h	48 h	0	8 h	12 h	24 h	48 h	0	8 h	12 h	24 h	48 h
总烃	0.2	-1.0	-3.1	-6.0	-10.0	0.1	-0.8	-2.4	-4.7	-9.0	0.1	-0.8	-2.0	-4.0	-8.1
甲烷	0.3	-2.0	-2.0	-5.0	-12.2	0.2	-1.5	-2.0	-5.0	-11.1	0.1	-1.5	-2.0	-4.0	-10.4
NMHC	0.2	-1.0	-2.2	-6.2	-14.4	0.1	-1.2	-2.2	-5.2	-13.0	0.1	-1.0	-2.0	-4.0	-12.3

注:NMHC为非甲烷总烃。

表3 典型挥发性有机物工业污染源实际样品测定结果

污染源类型	现场密度/(mg·cm⁻³)	实验室常温		实验室加热		治理技术	典型特征因子
		密度/(mg·cm⁻³)	误差[a]/%	密度/(mg·cm⁻³)	误差[a]/%		
包装印刷	35.60	22.40	-37.1	31.60	-11.2	催化燃烧	芳香烃、酯类、酮类
表面涂装	46.20	30.20	-34.6	45.20	-2.3	催化燃烧+活性炭吸附	芳香烃、酯类、酮类
汽车制造	5.93	3.21	-45.9	5.62	-5.2	催化燃烧+活性炭吸附	苯类、烷烃类、酮类
涂料生产	15.10	8.22	-45.6	13.60	-9.9	活性炭吸附+喷淋	芳香烃、酯类、乙酸酯类
其他行业(皮革)	6.72	4.22	-37.2	6.23	-7.3	催化燃烧+活性炭吸附	苯系物
有机化工(轮胎)	5.62	3.96	-29.5	5.41	-3.7	活性炭吸附+喷淋	烷烃、苯系物

注:[a]与现场数据相比。

HJ 38—2017》[15]规定气袋保存样品的放置时间不超过48 h;《固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法:HJ 734—2014》[19]规定气袋样品一般在采样后8 h内分析;彭涛和陈蕾[7]的研究表明使用气袋储存TO_{14}和TO_{15}标准气体12 h时的回收率为80.2%;杨英杰和杭培红[6]的研究表明苯系物为主要成分的气体样品在气袋内储存时间<8 h内时的回收率>90.0%,储存时间>24 h时的回收率<85.0%。以上研究结果与本文研究的样品储存时间结果较一致,因此为降低实验室检测结果误差,建议8 h内完成样品检测。

分析实际样品时,文中实验室分析常温下监测与现场监测结果偏差较大,这是因为不同行业排放的废气VOCs组分复杂,不仅含一些烃类化合物,还会有一些醛、酮和酯类NMHC物质,常温下会凝结成小液滴,也极容易吸附在气袋上,造成检测结果偏低[20-23]。因此分析此类样品时,需进行加热处理。

4 结束语

本文从固定污染源NMHC样品在实验室检测结果相对误差较大入手,优化了手工监测方法,建议采样使用泰德拉气袋,采样后样品避光保温运输,检测样品前进行加热处理,且尽快完成样品检测(8 h内)。以上措施可缩小实验室与现场检测结果的出入。由于采集的样本数量较少,有关加热温度对测试结果的相关性研究还有待深入。下步将根据不同行业VOCs排放特征物质,深入研究实验室检测前加热温度与时间的相关性,研究结果将为环境管理部门管理污染源排放提供技术支持。

参 考 文 献

[1] 马超.便携气相色谱现场快速测定固定污染源废气中的非甲烷总烃[J].干旱环境监测,2019,33(4):171-173.

[2] 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.

[3] 生态环境部."十四五"生态保护监管规划[EB/OL].(2022-03-01)[2022-11-15]. https://www.mee.gov.cn/zcwj/zcjd/202201/t20220121_967858.shtml.

[4] 钱益斌,钟昌琴,杨安富,等.海南某化工园区大气VOCs组成、来源及健康风险[J].环境科学与技术,2020,43(5):115-123.

[5] 宋钊,曹爱丽.固定污染源非甲烷总烃测定气袋影响研究[J].环境科学与技术,2020,43(增刊1):57-61.

[6] 杨英杰,杭培红.非甲烷总烃气袋清洗和样品保存时间的探讨[J].广州化工,2018,46(12):96-98.

[7] 彭涛,陈蕾.非甲烷总烃样品保存时限探讨[J].环境监控与预警,2017,9(5):32-34.

[8] 甘伟,刘学敏,卢益,等.影响非甲烷总烃监测结果准确性的因素研究及控制[J].中国环境监测,2016,32(3):53-57.

[9] 甘伟,刘学敏,朱明吉,等.关于改进非甲烷总烃测定方法的探讨[J].中国环境监测,2017,33(2):110-115.

[10] 万婷婷,彭涛,景立新.气相色谱法检测废气中甲烷、非甲烷总烃的问题研究[J].中国环境监测,2016,32(3):120-125.

[11] 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.

[12] 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(自然科学版),2019,33(2):156-159.

[13] 由希华,谷树茂,张凤菊,等.便携式催化氧化-FID法测定固定污染源废气中非甲烷总烃[J].环境监测管理与技术,2022,34(4):53-56.

[14] 生态环境部.关于加强固定污染源废气挥发性有机物监测工作的通知[EB/OL].(2018-09-14)[2022-11-15]. https://max.book118.com/html/2018/0913/80331221230 01123.shtm.

[15] 生态环境部.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.

[16] 山东省市场监督管理局.固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法:DB37/T 3922—2020[S].山东:济南出版社,2020.

[17] 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(增刊2):335-338.

[18] 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+26.

[19] 生态环境部.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:中国环境出版社,2014.

[20] 邓继,孙毅,夏青,等.固定污染源NMHC-CEMS样品传输管线加热的必要性问题探究[J].环境监测管理与技术,2022,34(3):64-66.

[21] 陈鉴祥,冯毅明,杨文远.阀进样及反吹技术在非甲烷总烃分析中的应用[J].中国环境监测,2017,33(2):149-151.

[22] 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.

[23] 王兴华,田英,任敏红,等.改进气相色谱法测定总烃与非甲烷总烃[J].化工环保,2015,35(6):662-666.

(责任编辑:王 媛)