

非甲烷总烃样品保存时限探讨

彭涛,陈蕾
(扬州市环境监测中心站,江苏 扬州 225007)

摘 要:非甲烷总烃在监测过程中,废气样品保存容器的选择和保存时间的长短对分析结果有重要影响。研究结果表明:使用玻璃注射器保存样品,应在 8 h 内完成分析;使用泰德拉惰性气袋保存样品,保存时间可延长至 48 h,如废气中主要组分为沸点高于 150℃ 的高沸点化合物,则应在 8 h 内完成非甲烷总烃的测定。

关键词:非甲烷总烃;废气;样品保存

中图分类号:X830.1 文献标志码:B 文章编号:1674-6732(2017)05-0032-03

Discussion on Sample Preservation in Determination of Non-Methane Hydrocarbons in Waste Gas

PENG Tao, CHEN Lei
(Yangzhou Environmental Monitoring Centre, Yangzhou, Jiangsu 225007, China)

Abstract: The selection and storage time of sample storage containers have an important influence on the non-methane hydrocarbons (NMHC) analytical results. The results show that: The glass syringe is less airtight, so the analysis must be completed within 8 h. In Tedlainert gas bag, if the main component's boiling point is higher than 150℃, the sample should be measured within 8 h, otherwise, within 48 h.

Key words: Non-methane hydrocarbons; Waste gas; Sample preservation

非甲烷总烃(Non-Methane Hydrocarbons, NMHC)是用于监控企业排放废气中有机污染的常用综合性指标^[1]。

在相关监测方法^[2-5]中对废气样品的保存时限要求不尽相同:《HJ/T 38—1999》中规定样品放置时间不超过 12 h,《空气和废气监测分析方法》(第 4 版增补版)中的“总烃和非甲烷烃测定方法—(B)”规定使用玻璃注射器保存样品,放置不超过 12 h;《HJ 732—2014》中规定使用氟聚合物薄膜气袋保存样品,一般在 8 h 内完成分析;《HJ 604—2011》中规定使用玻璃注射器保存样品,当天完成分析。以上标准不仅保存时间不一致,而且规定的保存时限较短,在实际工作中常难以实施。

依据已发布的非甲烷总烃环境管理要求^[6-15],结合本地实际,采集部分典型行业废气样品,同时购买 3 种商品化标气,以监测工作中最常用的全玻璃注射器和泰德拉惰性气袋为样品保存容器,研究样品的保存时效,以期为废气中非甲烷总烃的监测工作提供合理的保存时限参考。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

6820 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司),具双氢火焰离子化检测器,进样阀带 1 mL 定量环。色谱柱:甲烷柱,不锈钢材质,长 2 m,内径 4 mm,内填充 60~80 目 GDX-502 担体;总烃柱,不锈钢材质,长 2 m,内径 4 mm,内填充 60~80 目硅烷化玻璃微珠。100 mL 全玻璃注射器(上海兰博贸易有限公司);4 L 泰德拉气袋(上海磐合科技仪器有限公司)。

氢气(≥99.99%)由 SGH-500 发生器产生;钢瓶氮气(≥99.999%,南京特种气体厂);无烃空气,钢瓶空气除烃炉净化;挥发性有机物混合标气(武汉纽瑞德气体有限公司);LINDE TO-14(含

收稿日期:2017-06-19;修订日期:2017-07-18
基金项目:国家环境监测标准方法制修订资助项目(No. 2001300101036)
作者简介:彭涛(1973—),男,高级工程师,学士,主要从事仪器分析工作。

41 组分) 和 LINDE TO-15(含 65 组分), 各组分浓度均约为 1 μmol/mol; 甲烷/丙烷混合标气(南京特种气体厂), 甲烷、丙烷浓度均约为 8 μmol/mol。

1.2 实验方法

1.2.1 实验步骤

参照《空气和废气监测分析方法》(第 4 版增补版)中的“总烃和非甲烷烃测定方法一(B)”。

1.2.2 样品保存实验

将甲烷/丙烷混合标气或保存于泰德拉惰性气袋中的废气样品充入多只玻璃注射器, 针头端向下避光保存, 立即开始测定第一只样品的非甲烷总烃浓度, 记为 0 h, 然后每间隔数小时测定一只样品。

将 TO-14、TO-15 标气充入泰德拉惰性气袋, 立即取气袋中样品开始初次测定非甲烷总烃, 然后每间隔数小时测定一次。

将保存在泰德拉惰性气袋中的废气样品尽快送回实验室开展初次测定非甲烷总烃, 然后每间隔数小时测定一次, 初测时间为采样至分析的实际时间。

以非甲烷总烃回收率表征保存效果, 回收率(%) = 测定浓度/初测浓度 × 100, 非甲烷总烃浓度以甲烷计, 试样常温避光保存。

2 结果

2.1 玻璃注射器保存结果

甲烷/丙烷混合标气的非甲烷总烃初测质量浓度为 16.1 mg/m³, 3 种实际样品的非甲烷总烃初测质量浓度分别为 5.70, 29.0 和 38.1 mg/m³。由表 1 可知, 标气和实际样品在玻璃注射器中保存 8 h 时的非甲烷总烃回收率都能保持在 80% 左右, 到 12 h 时, 非甲烷总烃回收率最低已降至 65.4%, 且随着保存时间的延长持续下降, 因此将玻璃注射器保存时限调整为 8 h 较为合适。

表 1 NMHC 在玻璃注射器中的保存效果 %

保存时间	甲烷/丙烷混合标气	热轧炉废气	炼焦炉废气	制药厂废气
0 h	100	100	100	100
2 h	94.6	96.7	91.2	97.9
4 h	90.1	91.2	87.9	92.0
6 h	85.2	84.5	82.6	85.0
8 h	79.8	80.5	78.5	79.6
12 h	65.6	71.0	65.4	70.4
24 h	41.6	35.6	28.1	33.3

2.2 泰德拉气袋保存结果

2.2.1 标气保存结果

挥发性有机物混合标气在泰德拉气袋中保存, 非甲烷总烃回收率随时间变化趋势见图 1。TO-14 标气初次检测非甲烷总烃质量浓度为 76.9 mg/m³, 保存 12 h 时回收率为 84.9%, 保存 72 h 时回收率为 78.0%; TO-15 标气初次检测非甲烷总烃质量浓度为 71.3 mg/m³, 保存 12 h 时回收率为 80.2%, 保存 72 h 时回收率为 75.6%。2 种标气在 0~12 h 非甲烷总烃回收率下降显著, 在 12~72h 下降趋势趋缓, 并在 72h 时, 非甲烷总烃回收率仍维持在 70% 以上, 处于可接受范围。

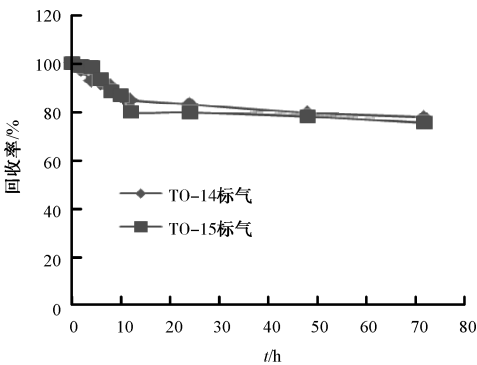


图 1 非甲烷总烃在泰德拉气袋中的保存效果

2.2.2 实际样品保存结果

选择 3 家本地企业和 3 家异地企业进行废气样品采集, 分别于采集后 1 h 和 24 h 进行初次测定, 3 家本地企业废气中非甲烷总烃质量浓度的初测值分别为 4.53, 1 368 和 5.07 mg/m³, 3 家异地企业废气中非甲烷总烃质量浓度的初测值分别为 5.82, 29.8 和 39.5 mg/m³。表 2 和表 3 分别给出了本地企业和异地企业废气保存在泰德拉气袋中时非甲烷总烃回收率随样品保存时间的变化情况。

表 2 本地实际样品中 NMHC 在泰德拉气袋的保存效果 %

保存时间	石化废气	油库废气	喷漆废气
1 h	100.0	100.0	100.0
2 h	95.6	98.2	86.2
6 h	78.4	90.8	56.7
15 h	75.1	88.7	54.3
19 h	72.4	90.2	55.8
25 h	73.6	89.5	57.6
43 h	71.8	90.1	55.4
72 h	71.5	89.5	55.2

表 3 异地实际样品中 NMHC 在泰德拉气袋的保存效果 %

保存时间	热轧炉废气	炼焦炉废气	制药厂废气
24 h	100.0	100.0	100.0
44 h	99.7	99.6	97.5
72 h	104.8	101.1	97.5
104 h	103.4	101.8	97.7
124 h	103.8	101.4	97.7
148 h	102.6	102.1	98.2
175 h	103.1	99.3	98.0
199 h	99.0	98.9	97.5
219 h	102.2	99.6	98.5
291 h	102.6	100.4	97.0

结果显示,3 种本地实际样品在 6 h 内非甲烷总烃回收率显著下降,然后趋于稳定;3 种异地实际样品在 24 ~ 72 h 非甲烷总烃回收率保持稳定,基本没有损失。

3 讨论

玻璃注射器价格低、易清洗、可多次重复使用,且操作简单,在工作中使用最多。但样品保存效果较差,在 8 h 内非甲烷总烃回收率结果尚可接受。据分析,玻璃注射器的回收率下降与气密性不佳^[16]、样品组分的冷凝吸附有关。

泰德拉惰性气袋价格高,但气密性好、惰性强。样品保存于泰德拉惰性气袋中,72 h 内非甲烷总烃回收率基本可保持在 70% 以上(表 2 中喷漆废气因二甲苯等组分的沸点较高,在 140℃ 左右,所以使得非甲烷总烃回收率略低),样品达到平衡后稳定状态甚至可达 10 d 以上(见表 3)。

样品回收率的高低除了与保存装置的气密性有关,还与所包含化合物的沸点有关,沸点越高回收率越低。谭培功等^[17]研究指出,泰德拉惰性采样袋保存效果与化合物沸点相关,沸点在 150℃ 以下的化合物,吸附不明显。《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732—2014)的附录表 A.1 中列出的在泰德拉气袋中保存 24 h 回收率低于 50% 的二氯苯、三氯苯、六氯丁二烯等几种化合物,经分析,沸点均高于 150℃。

综合考虑气袋保存实验结果、实际监测可操作性,同时兼顾不可知样品,测定非甲烷总烃时,泰德拉惰性气袋保存时限定为 48 h 较为合适。在监测中,如发现排放废气中主要组分为二氯苯、三氯苯、

六氯丁二烯等沸点高于 150℃ 的高沸点化合物,则应在 8 h 内完成非甲烷总烃的测定。

在非甲烷总烃实际监测工作中,若想达到监测结果与废气原始排放一致,采用在线监测方式最佳。采用现场采样然后送实验室分析的方式,则时间越短,测定结果越接近原始排放浓度。由于分析时间不一致会导致分析数据不可比,为了增强数据的可比性,建议等样品平衡稳定后测定更佳。

[参考文献]

[1] 钟声,丁铭,夏文文.国内外空气污染指数的现状及发展趋势[J].环境监控与预警,2010,2(3):35-38.

[2] 国家环境保护总局.固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法:HJ/T 38—1999[S].北京:中国环境科学出版社,2000.

[3] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会.空气和废气监测分析方法[M].4 版增补版.北京:中国环境科学出版社,2007:587-589.

[4] 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,2015.

[5] 环境保护部.环境空气 总烃的测定 气相色谱法:HJ 604—2011[S].北京:中国环境科学出版社,2011.

[6] 国家环境保护总局.储油库大气污染物排放标准:GB 20950—2007[S].北京:中国环境科学出版社,2007.

[7] 国家环境保护总局.加油站大气污染物排放标准:GB 20952—2007[S].北京:中国环境科学出版社,2007.

[8] 环境保护部.橡胶制品工业污染物排放标准:GB 27632—2011[S].北京:中国环境科学出版社,2011.

[9] 环境保护部.炼焦化学工业污染物排放标准:GB 16171—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2012.

[10] 环境保护部.轧钢工业大气污染物排放标准:GB 28665—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2012.

[11] 环境保护部.电池工业污染物排放标准:GB 30484—2013[S].北京:中国环境科学出版社,2013.

[12] 环境保护部.石油炼制工业污染物排放标准:GB 31570—2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015.

[13] 环境保护部.石油化学工业污染物排放标准:GB 31571—2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015.

[14] 环境保护部.合成树脂工业污染物排放标准:GB 31572—2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015.

[15] 环境保护部.烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准:GB 15581—2016[S].北京:中国环境科学出版社,2016.

[16] 彭涛,夏青,陈蕾.废气样品中甲烷的保存条件研究[J].环境监控与预警,2016,8(2):33-35.

[17] 谭培功,连进军,李先国.挥发性有机物在 3 种采样装置中的稳定性[J].分析化学,2006(34):187-190.