

固定污染源非甲烷总烃自动连续监测系统比对监测

韩颖¹, 谢馨¹, 秦承华²

(1. 江苏省南京环境监测中心, 江苏 南京 210013; 2. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 对非甲烷总烃自动连续监测系统进行示值误差、响应时间、零点漂移和量程漂移等性能测试, 对非甲烷总烃便携式分析仪进行检出限、精密度、准确度等性能测试。性能测试满足相关要求后同时利用便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法(催化氧化-FID)、便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法(GC-FID)和实验室气相色谱-氢火焰离子化检测器法(GC-FID)对固定污染源非甲烷总烃自动连续监测系统进行现场比对测试。测试结果表明, 在工况变动较大的情况下, 便携式FID法与实验室GC-FID法测试结果相对误差为19.6%~35.1%, 具有很好的可比性。以实验室GC-FID法为参比方法时, 自动连续监测系统相对准确度为64.1%, 不满足《固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1013—2018)的要求。以便携式FID为参比方法时, 自动连续监测系统相对准确度分别为28.6%和35.3%, 相对《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)方法一致性更好, 均能满足《HJ 1013—2018》的要求。提出, 应推进便携式方法在自动连续监测系统验收和质控比对中的应用。

关键词: 非甲烷总烃; 氢火焰离子化检测器法; 气相色谱; 催化氧化; 比对监测; 自动连续监测系统

中图分类号: X831; O657.7⁺¹

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2019)04-0024-04

Comparison Monitoring for Nonmethane Hydrocarbons Continuous Emission Monitoring System in Stationary Sources

HAN Ying¹, XIE Xin¹, QIN Cheng-hua²

(1. Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China; 2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

Abstract: The performance tests of the nonmethane hydrocarbons continuous emission monitoring system (NMHC CEMS) were carried out including indication error, response time, zero drift and range drift. The method performance of the portable analyzer for NMHC were performed as well, including detection limit, precision and accuracy. When the performance test met the relevant requirements, we made the comparison monitoring for NMHC CEMS in stationary sources by Catalytic - Oxidation - FID method, portable GC - FID method and bench top GC - FID method at the same time. The test results showed that the relative errors between portable GC - FID method and bench top GC - FID method were 19.6% ~ 35.1%, in the case of large changes in working conditions. When bench top GC - FID method was used as a reference method, the relative accuracy of the NMHC CEMS was 64.1%, which does not meet the requirements of "Specifications and test procedures for nonmethane hydrocarbons continuous emission monitoring system in stationary sources" (HJ 1013—2018). When portable GC - FID was used as a reference method, the relative accuracy of the NMHC CEMS were 28.6% and 35.3%. Compared with "Stationary source emission - Determination of total hydrocarbons, methane and nonmethane hydrocarbons - Gas chromatography" (HJ 38—2017) method, the portable GC - FID method showed better consistency and met the requirements of HJ 1013—2018. Based on the test results, we suggest push forward the application of portable GC - FID method for monitoring of NMHC in stationary sources.

Key words: Hydrogen flame ionization detection; Gas chromatography; Catalytic oxidation; Comparison monitoring; CEMS

挥发性有机物(VOCs)不仅直接危害人体健康,同时也是PM_{2.5}和O₃的重要前体物,对复合大气污染的形成起到重要作用。据统计,VOCs主要来源于固定污染源废气排放,约占人为排放源的55.5%^[1]。产生VOCs的固定污染源主要包括石油化工、电子、喷涂、皮革、印刷等工业源,其特点是

排放强度大、浓度高、污染物种类多、持续时间长,

收稿日期:2019-07-08;修订日期:2019-07-17

基金项目:中国环境监测总站环境监测科研基金资助项目(2016YFC0208204);南京市环境保护局环保科研课题基金资助项目(201804)

作者简介:韩颖(1985—),男,工程师,硕士,从事环境监测研究工作。

对区域环境影响较大^[2]。因此,控制固定污染源 VOCs 的排放,是降低臭氧浓度,减少灰霾天气和光化学烟雾污染,改善区域城市大气环境质量的有效手段之一^[3]。《大气污染防治行动计划》《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》中均将 VOCs 的治理作为环境保护的重点工作。国内外针对固定污染源 VOCs 排放,已经逐步安装使用 VOCs 自动连续监测系统^[4]。相关标准中涉及的 VOCs 自动监测仪器常用指标,均选择非甲烷总烃作为综合性控制指标。因此,对固定污染源非甲烷总烃自动连续监测系统比对监测研究十分重要。

目前,非甲烷总烃国家标准监测方法为《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),主要以现场采集样品后送实验室分析为主。国标方法样品采集为瞬时采样,分析周期长、时效性差,无法及时反映污染排放的变化,同时易发生冷凝损失^[5],在工况复杂的情况下,实验室分析结果较难与自动连续监测系统相对应^[6]。因此,同时使用《HJ 38—2017》方法和 2 台不同原理的便携式非甲烷总烃分析仪对非甲烷总烃自动连续监测系统进行比对监测。

1 实验部分

1.1 仪器设备

便携式 GC-FID:雪迪龙 MODEL 3080GC-NMHC 便携式非甲烷总烃分析仪(长沙瑞控自动化科技有限公司);便携式催化氧化-FID:PF-300 便携式分析仪(意大利 POLLUTION 公司);自动连续监测系统:CEMS-2000 型非甲烷总烃自动连续监测系统(聚光科技杭州股份有限公司);实验室 GC-FID:Agilent7890B 气相色谱分析仪(美国安捷伦公司)。

1.2 实验方案

首先分别对非甲烷总烃自动连续监测系统进行示值误差、响应时间、168 h 零点漂移和量程漂移等性能进行测试,对非甲烷总烃便携式分析仪进行检出限、精密度、准确度等性能测试。在性能测试满足相关要求后,对安装在某石化企业 VOCs 治理尾气的非甲烷总烃自动连续监测系统进行比对监测。同时考虑到手工采样频次和分析周期的问题,同时使用 1 台便携式催化氧化-FID 非甲烷总烃分析仪和 1 台便携式 GC-FID 非甲烷总烃分析仪进行同步监测作为参考。

1.2.1 非甲烷总烃自动连续监测系统性能测试

非甲烷总烃自动连续监测系统的分析测试原理为 GC-FID。分别通入体积分数为 1×10^{-5} 、 3×10^{-5} 、 5×10^{-5} 、 10×10^{-5} 和 20×10^{-5} 的甲烷标准气体进行示值误差测试。

按照设定采样流量通入氮气,待显示零点读数后按照相同流量通入量程甲烷标气,同时用秒表开始计时,到自动连续监测系统分析仪示值达到标准气体浓度值 90% 的时刻为止,中间的间隔时间即为响应时间。

系统通入氮气校准仪器至零点,测试并记录初始读数 Z_0 。待仪器标气比对、相对准确度检测完毕,且至少距初始测试 6 h 后,再通入氮气,待读数稳定后记录零点读数 Z_1 ,计算零点漂移 Z_d 。

系统通入高浓度(满量程的 80%~100%)甲烷标气,校准仪器至该标准气体的浓度值,测试并记录初始读数 S_0 。待仪器标气比对、相对准确度检测完毕,且至少距初始测试 6 h 后,再通入同一标准气体,待读数稳定后记录标准气体读数 S_1 ,计算量程漂移 S_d 。

1.2.2 非甲烷总烃便携式分析仪性能测试

6 家实验室利用 2 种便携式 FID 仪器对零气(纯氮气,不含甲烷)各进行 7 次实验,取高值,得到非甲烷总烃便携式分析仪检出限和检出下限。

对 $\varphi(\text{甲烷})/\varphi(\text{丙烷})$ 为 $5 \times 10^{-5}/4.9 \times 10^{-5}$ 、 $10 \times 10^{-5}/10.2 \times 10^{-5}$ 、 $39.8 \times 10^{-5}/40.3 \times 10^{-5}$ 和 $60.3 \times 10^{-5}/60.2 \times 10^{-5}$ 的混合标准气体进行测试,得到非甲烷总烃便携式分析仪的精密度、准确度和转化效率。

1.3 现场测试

因化工行业企业排放的废气中烃类物质较为复杂,为验证方法的适用性,选取有代表性的企业,在工况波动较大的情况下进行便携式 FID 设备与实验室 GC-FID 测试,并对非甲烷总烃测试结果进行比较,测试 1 次为 5 min 均值,共测试 10 次。非甲烷总烃自动连续监测系统取同时间段均值。

按照《HJ 38—2017》方法的规定进行样品采集、保存和分析。考虑到实际样品中的部分挥发性有机物发生吸附、解离等二次反应或生成二次物质,使得样品在运输、储存过程中成分发生变化,导致监测结果偏低^[7-8]。样品用共聚偏氟乙烯气袋进行采样,全程 120 ℃ 加热,避光保存,采集后 4 h 内进样分析。

2 结果与讨论

2.1 非甲烷总烃自动连续监测系统性能测试

非甲烷总烃自动连续监测系统性能测试结果见表 1, 结果符合《固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1013—2018) 第 6 部分性能指标中 6.1.1 分析周期、6.1.3 重复性及 6.1.5 24 h 漂移的相关要求。

表 1 非甲烷总烃自动连续监测系统性能测试结果^①

测试结果	$\varphi(\text{标气})/10^{-5}$				
	20	10	5	3	1
$\varphi(\text{测量值})/10^{-5}$	19.589	10.102	4.958	2.892	0.963
	19.709	10.069	4.958	2.854	0.931
	19.709	10.028	4.921	2.841	0.914
示值误差/%	1.66	0.66	1.09	4.59	5.50

①响应时间为 90 s, 零点漂移为 0.02%, 量程漂移为 0.70%。

2.2 非甲烷总烃便携式分析仪性能测试结果

通过检出限、精密度、准确度、转化效率的实验室测试, 2 台便携式非甲烷总烃分析仪均满足《环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法》(HJ 1012—2018) 的要求。

2.2.1 检出限

依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T 168—2010), 6 家实验室利用 2 种便携式 FID 仪器对零气(不含甲烷)各进行 7 次实验, 得到非甲烷总烃便携式分析仪方法检出限为 0.063 mg/m^3 , 测定下限为 0.3 mg/m^3 。

2.2.2 精密度

对于不同浓度的标气, 便携式 FID 法总烃的实验室间相对标准偏差平均为 2.76%, 甲烷为 4.22%, 总烃的精密度要优于甲烷, 原因在于甲烷的测量受到分离效果的影响。

GC-FID 测量总烃和甲烷的实验室间平均相对标准偏差分别为 1.25% 和 3.54%; 催化氧化-FID 测量总烃和甲烷的实验室间平均相对标准偏差分别为 3.34% 和 4.27%。GC-FID 测量精密度要优于催化氧化-FID, 测试数据更稳定。

2.2.3 准确度

GC-FID 和催化氧化-FID 测定总烃的平均相对误差分别为 -2.14% 和 -4.85%, GC-FID 和催化氧化-FID 测定甲烷的平均相对误差分别为 0.77% 和 -3.28%。GC-FID 的准确度要高于催化氧化-FID。主要因为催化氧化-FID 中的甲烷

催化氧化单元要将除甲烷以外的其他有机化合物全部转化为二氧化碳和水, 催化氧化单元中催化剂在使用过程中会衰减, 直接影响甲烷的测试结果。

2.2.4 转化效率

GC-FID 的非甲烷总烃转化效率为 96.9%, 略高于催化氧化-FID 的 94.6%。从测试原理上看, GC-FID 主要通过甲烷柱直接分离甲烷, 而催化氧化-FID 主要依靠催化剂把除甲烷以外的其他有机化合物催化氧化, 存在二次转化的过程, 控制提高转化效率是催化氧化-FID 的关键。

2.3 现场比对测试结果与分析

便携式 GC-FID、便携式催化氧化-FID、自动连续监测系统与实验室 GC-FID 4 种仪器设备现场比对测试结果见表 2。因生产工况问题, 现场测试过程中非甲烷总烃波动较大, 体积分数为 $10.5 \times 10^{-5} \sim 310.8 \times 10^{-5}$, 但波动变化趋势较为一致, 见图 1。同时也可以看出, 在浓度较为稳定时 4 种方法测量值比浓度变化突变时更接近, 实验室 GC-FID 测试数据几乎都是每组的最低值。

以实验室 GC-FID 方法为参比方法, 相对误差分别为 23.1%、19.6% 和 35.1%, 符合《HJ 1013—2018》的要求; 相对准确度为 35.8% ~ 64.1%, 不满足《HJ 1013—2018》的要求。

表 2 4 种仪器测试结果

	次数	便携式 GC-FID	便携式催化氧化-FID	自动连续监测系统	实验室 GC-FID
$\varphi(\text{测量值})/10^{-5}$	1	289.2	310.8	266.3	257.8
	2	137.7	138.6	184.6	118.5
	3	54.9	59.2	89.8	20.8
	4	54.9	57.8	62.9	40.8
	5	44.8	37.1	46.6	39.7
	6	31.1	20.5	43.2	27.0
	7	30.0	21.4	30.1	22.3
	8	27.9	18.7	20.7	23.4
	9	20.6	14.3	10.1	10.5
	10	21.8	14.3	28.1	18.2
$\varphi(\text{均值})/10^{-5}$		71.29	69.27	78.24	57.9
相对误差/%		23.1	19.6	35.1	参比方法
				9.8	
相对准确度/%			参比方法	13.0	
		35.8	42.6	64.1	参比方法
				28.6	
			参比方法	35.3	

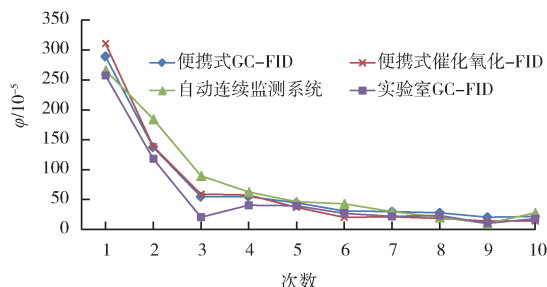


图 1 4 种仪器测试结果变化趋势

以便携式 FID 为参比方法时,自动连续监测系统相对误差分别为 9.8% 和 13.0%,比实验室 GC-FID 为参比方法时 35.1% 的相对误差一致性更好;自动连续监测系统相对准确度分别为 28.6% 和 35.3%,比实验室 GC-FID 为参比方法时 64.1% 的相对准确度一致性更好,均能满足《HJ 1013—2018》的要求。

2.4 出现偏离的原因

(1) 非甲烷总烃的气袋采样周期为 5 min,而便携式催化氧化-FID 法测试频率约为 15 s,便携式 GC-FID 法测试时间约为 2 min,自动连续监测系统测试时间约为 90 s。对于不稳定排放的固定污染源,样品的取样时间不一致,进样频率不同,直接导致实际样品测试结果发生偏差;

(2) 便携式设备主要的预处理是采样管线全程加热和过滤,从气袋采样结束到实验室分析中间时间间隔约为 3 h,部分挥发性有机物挥发会导致监测结果偏低,10 组数据中几乎每组的最低值都是实验室 GC-FID 测试数据,相对而言便携式设备和自动连续监测系统的 3 组数据更为接近;

(3) 便携式催化氧化-FID 法测试甲烷和非甲烷总烃需要手动或自动切换。通过甲烷切割器,催化氧化单元要将除甲烷以外的其他有机化合物全部转化为二氧化碳和水,因此测试总烃和甲烷为非同步气体样品。便携式 GC-FID 法测试甲烷和非甲烷总烃是同步气体样品,因此在污染源工况波动比较大的情况下,测试结果会产生偏差。

3 结论与建议

3.1 结论

(1) 非甲烷总烃体积分数在 $10.5 \times 10^{-5} \sim 310.8 \times 10^{-5}$ 范围内大幅变化时,便携式 GC-FID、便携式催化氧化-FID、自动连续监测系统与实验室 GC-FID 测试结果呈现较为一致的变化趋势。

(2) 以实验室 GC-FID 为参比方法时,相对误差在 19.6% ~ 35.1%,符合《HJ 1013—2018》的要求;相对准确度分别为 35.8% ~ 64.1%,不满足《HJ 1013—2018》的要求。

(3) 以便携式 GC-FID 为参比方法时自动连续监测系统相对误差为 9.8%,相对准确度为 28.6%;以便携式催化氧化-FID 为参比方法时自动连续监测系统相对误差为 13.0%,相对准确度为 35.3%;而实验室 GC-FID 为参比方法时自动连续监测系统相对误差为 35.1%,相对准确度为 64.1%。便携式 FID 相对误差和相对准确度的一致性更好,且均能满足《HJ 1013—2018》的要求。

(4) 在非甲烷总烃自动连续监测系统比对监测时,便携式 FID 比实验室 GC-FID 相对误差更小、准确度更优、时效性更好、更便携、更能快速反映污染物浓度的变化情况。

3.2 建议

非甲烷总烃自动连续监测系统验收和质控比对时,气袋材质、温度、采样运输时间等因素可能对手工采样结果产生较大影响,同时手工采样与自动连续监测系统采样时间较难一一对应,其比对结果可靠性相对较差。便携式非甲烷总烃分析仪和自动连续监测系统比对监测时的测试时间和测试结果的一致性均较好,因此应推广便携式方法在自动连续监测系统验收和质控比对中的应用。

[参考文献]

- [1] 席劲瑛,武俊良,胡洪营,等.工业 VOC 排放源废气排放特征调查与分析[J].中国环境科学,2010,30(11):1158-1162.
- [2] 王海林,张国宁,聂磊,等.我国工业 VOC 减排控制与管理对策研究[J].环境科学,2011,32(12):3462-3468.
- [3] 栾志强,郝郑平,王喜芹.工业固定源 VOCs 治理技术分析评估[J].环境科学,2011,32(12):3476-3486.
- [4] 王强,周刚,钟琪,等.固定源废气 VOC 排放在线监测技术现状与需求研究[J].环境科学,2013,34(12):4764-4770.
- [5] 万婷婷,彭涛,景立新.气相色谱法检测废气中非甲烷总烃的问题研究[J].中国环境监测,2016,32(3):120-125.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.