

固定污染源废气中高浓度VOCs测定方法探究

郭 沛

天津永诚检验检测有限公司 天津 300451

摘要：随着工业化进程的加速，固定污染源废气排放已成为环境污染的主要来源之一。高浓度VOCs作为废气中的主要污染物之一，其对环境和人体健康的危害日益受到重视。因此，对固定污染源废气中的高浓度VOCs进行准确、高效的测定，对于控制环境污染、保护生态环境具有重要意义。然而，现有的高浓度VOCs测定方法存在诸多不足，如测定范围有限、灵敏度不高等问题，亟需进行改进和优化。因此，本文通过深入研究分析了高浓度VOCs的来源和危害，提出了几点有效的测定方法，以期能够有效防治大气污染。

关键词：固定污染源；废气；高浓度VOCs；测定方法

引言：固定污染源是指向环境排放或释放有害物质或对环境产生有害影响的固定场所、设备和装置。这些污染源通常包括工厂、企事业单位、饮食服务业单位的锅炉、窑炉以及居民用于生活的排气筒等。固定污染源根据排放方式可分为有组织排放源和无组织排放源，其中无组织排放源多指设在露天环境中的无组织排放设施或无组织排放的车间、工棚等。

1 固定污染源废气中高浓度VOCs的来源和危害

1.1 来源

高浓度VOCs的来源十分广泛，石油化工行业是最主要的排放源之一。在石化生产过程中，常使用大量含有高浓度VOCs的有机原料和溶剂，例如苯、甲苯、二甲苯等，这些物质在生产、运输和储存过程中都可能发生泄漏或无组织排放，从而进入大气环境中。化学合成、有机合成等化工生产过程也会产生大量含高浓度VOCs的尾气，如果收集和处理不当，就会造成高浓度VOCs的直接排放。印刷、电子等行业在生产过程中使用大量的有机溶剂，这些溶剂挥发性强，在使用过程中会不可避免地向环境中散失。此外，机动车尾气、建筑装饰装修、油漆涂料等也是城市地区高浓度VOCs的重要来源。

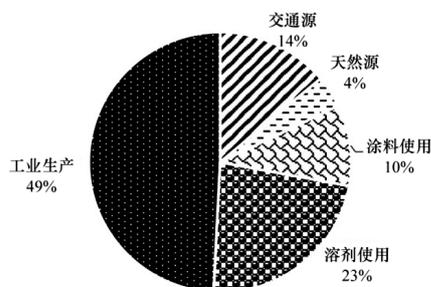


图 1 采样期间高浓度VOCs污染源的贡献

1.2 危害

高浓度VOCs对环境和人体健康的危害不容忽视。许

多高浓度VOCs本身就是有毒有害物质，对人体健康会产生直接影响。例如苯、甲苯等高浓度VOCs具有较强的神经毒性，长期接触可引起眩晕、恶心、疲劳无力等症状，严重时会导致再生障碍性贫血、白血病等血液系统疾病。一些卤代烃类高浓度VOCs具有致癌、致畸、致突变作用，是公认的强致癌物。此外，高浓度VOCs还会刺激呼吸道黏膜，引起咽喉肿痛、胸闷气喘等呼吸系统症状。高浓度VOCs进入环境后，在光照条件下会与氮氧化物等发生光化学反应，生成臭氧、PAN等二次污染物，导致光化学烟雾的形成，严重影响空气质量和能见度。部分高浓度VOCs在环境中难以降解，可在水体和土壤中蓄积，通过食物链进入人体，造成慢性中毒。

2 固定污染源废气中高浓度VOCs测定方法

2.1 采样方法

2.1.1 容器采样法

容器采样法主要采用真空采样瓶或气袋等密闭容器直接采集气体样品。真空采样瓶通常由不锈钢或玻璃制成，内壁经特殊处理以减少吸附，采样前抽真空至20Pa以下。采样时打开阀门，利用容器内外压差使废气进入瓶中，待压力平衡后关闭阀门完成采样。气袋采样则使用聚四氟乙烯等惰性材料制成的采样袋，采样前用高纯氮气反复吹扫，采样时用气泵抽取废气充满气袋。容器采样法操作简单，可采集瞬时样品或连续多次采样获得平均样品，适合多种高浓度VOCs的同时采集。

2.1.2 吸附管采样

吸附管采样法使用填充有特定吸附剂的采样管，通过泵吸引一定体积的废气通过吸附管，使目标高浓度

作者简介：郭沛（1989年03月-），女，汉，山西省运城市人，研究生学历，中级工程师，主要研究方向为环境监测；

VOCs被吸附剂捕集。常用的吸附剂包括活性炭、石墨化碳黑、多孔聚合物树脂等,可根据待测高浓度VOCs的性质选择合适的吸附剂。采样前需要对吸附管进行活化处理,通常采用高温(如300-350℃)氮气吹扫的方法。采样时,使用流量校准的采样泵,以0.1-0.5L/min的流速抽取废气通过吸附管,采样体积根据预期高浓度VOCs浓度确定,一般为0.5-5L。采样结束后,用聚四氟乙烯膜密封吸附管两端,置于4℃以下保存。

2.2 前处理方法

2.2.1 样品保存

由于高浓度VOCs具有易挥发的特性,因此在采样后需要立即进行妥善保存,以防止样品中高浓度VOCs的损失和变质。通常采用低温保存的方法,将采集到的气体样品装入特制的不锈钢采样罐或Tedlar采样袋中,并迅速置于4℃以下的冰箱或冷藏箱中保存。同时,为了防止样品中高浓度VOCs的吸附损失,采样容器内壁需要进行特殊处理,如采用惰性涂层等。此外,还应注意避光保存,因为某些高浓度VOCs对光敏感,容易发生光化学反应。样品的保存时间一般不宜超过14天,对于活性较强的化合物,建议在48小时内完成分析。

2.2.2 样品浓缩

由于固定污染源废气中高浓度VOCs的浓度通常较高,为了提高分析的灵敏度和准确度,往往需要对样品进行浓缩处理。常用的浓缩方法包括低温浓缩法、吸附浓缩法和溶剂萃取法等。低温浓缩法是利用液氮等制冷剂,将样品气体冷却至-150℃左右,使高浓度VOCs凝结成液态或固态,从而实现浓缩,这种方法适用于沸点较高的高浓度VOCs,但对于沸点较低的化合物可能会造成损失。吸附浓缩法是利用多孔吸附剂(如活性炭、Tenax等)对高浓度VOCs进行吸附,然后通过加热解吸的方式将高浓度VOCs释放出来,这种方法操作简便,适用范围广,但需要注意吸附剂的选择和解吸条件的优化。溶剂萃取法是将气体样品通过溶剂吸收,然后对溶剂进行浓缩的方法,这种方法适用于水溶性较好的高浓度VOCs,但可能会引入溶剂杂质。

2.2.3 干扰物质的去除

固定污染源废气中往往含有多种干扰物质,如水分、颗粒物、酸性或碱性气体等,这些物质可能会影响高浓度VOCs的测定结果。因此,在前处理过程中需要采取相应的措施去除这些干扰物质。对于水分的去除,常用的方法包括冷冻干燥法、化学干燥法和膜分离法等。冷冻干燥法是将样品气体冷却至露点以下,使水蒸气凝结成冰晶并分离出来。化学干燥法是利用干燥剂(如无水

硫酸钠、硅胶等)吸收水分。膜分离法是利用选择性渗透膜将水分从气体中分离出来。对于颗粒物的去除,通常采用过滤法,使用玻璃纤维滤膜或聚四氟乙烯滤膜等高效过滤材料。对于酸性或碱性气体的去除,可以使用碱性或酸性吸收液进行洗涤,或者使用选择性吸附剂进行吸附。

2.3 分析方法

2.3.1 气相色谱法

气相色谱法是利用不同高浓度VOCs组分在固定相和流动相之间分配系数的差异,实现复杂混合物的分离。气相色谱法具有分离效率高、灵敏度高、分析速度快等优点,特别适用于挥发性好、热稳定性高的高浓度VOCs分析。在实际应用中,常用的检测器包括氢火焰离子化检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)和热导检测器(TCD)等。在进行气相色谱分析时,色谱柱的选择至关重要。常用的色谱柱包括毛细管柱和填充柱,其中毛细管柱因其高效率和高分离度而被广泛应用。柱子的固定相类型、长度、内径和膜厚等参数都需要根据待测高浓度VOCs的性质进行优化选择。此外,温度程序、载气流速等操作参数也需要carefully调整,以获得最佳的分离效果和灵敏度。

2.3.2 气相色谱-质谱联用法

气相色谱-质谱联用法是将气相色谱的高效分离能力与质谱的高灵敏度和选择性检测相结合的先进分析技术。这种方法不仅能够实现复杂高浓度VOCs混合物的分离,还能通过质谱图进行化合物的定性鉴定和结构解析。常用的离子化方式包括电子轰击离子化(EI)和化学离子化(CI)。EI是一种硬电离技术,能够产生丰富的碎片离子,有利于化合物的结构鉴定和谱库检索。CI是一种软电离技术,主要产生分子离子或准分子离子,有助于确定分子量信息。在质量分析器方面,四极杆质量分析器因其扫描速度快、价格相对较低而被广泛使用。飞行时间质量分析器(TOF-MS)具有更高的分辨率和质量精度,适用于精确质量测定和复杂混合物的分析。离子阱质量分析器则具有进行多级质谱分析的能力,有助于获得更详细的信息。

2.3.3 高效液相色谱法

高效液相色谱法虽然主要用于非挥发性或热不稳定化合物的分析,但在某些特殊高浓度VOCs的测定中也具有重要应用。例如,对于极性较强、沸点较高或热不稳定的高浓度VOCs,HPLC可能比GC更为适用。HPLC的分离原理是基于溶质分子在固定相和流动相之间的分配差异,通过调节流动相组成、pH值、流速等参数,可以实现复

杂混合物的高效分离。在高浓度VOCs分析中,常用的检测器包括紫外-可见光检测器(UV-Vis)、荧光检测器(FLD)和质谱检测器(MS)等。UV-Vis检测器适用于具有特征吸收的高浓度VOCs,如芳香族化合物。FLD对某些具有荧光特性的高浓度VOCs具有极高的灵敏度和选择性。而液相色谱-质谱联用(LC-MS)则结合了HPLC的分离能力和质谱的鉴定能力,特别适用于复杂样品中痕量高浓度VOCs的分析。在色谱柱的选择方面,反相色谱柱(如C18柱)是最常用的类型,但对于特殊的高浓度VOCs,可能需要使用正相色谱柱或离子交换色谱柱。

2.3.4 光离子化检测器法

光离子化检测器法是一种基于紫外光电离原理的高浓度VOCs检测技术,具有响应速度快、灵敏度高、选择性好等特点。光离子化检测器法利用能量高于大多数高浓度VOCs电离能的紫外光(通常是10. eV的氙灯)对样品进行电离,产生的离子在电极间形成电流,电流强度与高浓度VOCs浓度成正比。这种方法对大多数高浓度VOCs都有响应,特别是对芳香族化合物、烯烃和含氧化合物的响应较为灵敏。PID的一个重要优势是可以实现高浓度VOCs的实时、原位监测,因此在工业过程控制、环境空气质量监测和应急响应等领域得到广泛应用。

2.4 数据处理与结果分析

2.4.1 定性分析

定性分析是高浓度VOCs测定的基础,其目的是确定样品中存在的具体高浓度VOCs种类。在气相色谱法中,主要通过比较样品中各组分的保留时间与标准物质的保留时间来进行定性。对于复杂样品,还可以采用相对保留时间或保留指数等方法来提高定性的准确性。在气相色谱-质谱联用法中,除了利用保留时间信息外,还可以通过比对样品的质谱图与标准谱库进行定性。通常采用最小相似度匹配法,即计算样品谱图与谱库中各谱图的相似度,选择相似度最高且超过设定阈值的谱图作为匹配结果。对于未知化合物,可以通过分析其质谱碎片模式,结合化学知识进行结构推断。在高效液相色谱法中,除了保留时间外,还可以利用紫外-可见光谱或荧光光谱等辅助定性。

2.4.2 定量分析

定量分析是高浓度VOCs测定的核心,其目的是确定样品中各高浓度VOCs组分的浓度。常用的定量方法包括外标法、内标法和标准加入法。外标法是通过建立标准曲线来进行定量,操作简单,但要求分析条件高度稳定。内标法通过加入已知量的内标物,利用待测组分与内标物的响应比进行定量,可以有效消除进样量波动等因素的影响。标准加入法适用于基体效应明显的复杂样品,通过向样品中添加不同浓度的标准物质,建立加标曲线进行定量。在实际应用中,还需要考虑检出限、线性范围、精密度等参数,以确保定量结果的可靠性。

2.4.3 不确定度评估

不确定度评估是高浓度VOCs测定结果可靠性的重要保证。它考虑了测量过程中所有可能的误差来源,包括采样误差、前处理误差、仪器误差、标准物质误差等。不确定度评估通常采用ISO/IEC Guide 98-3:2008 (GUM)推荐的方法,即通过识别误差来源、量化各分量不确定度、计算合成标准不确定度,最后得到扩展不确定度。在高浓度VOCs测定中,主要的不确定度来源包括:样品采集和保存过程中的损失或污染、前处理过程中的回收率波动、仪器响应的漂移、标准曲线的拟合误差、环境因素(如温度、湿度)的影响等。对于每一个不确定度来源,需要通过重复实验、仪器校准、数学模型等方法进行量化。在计算合成标准不确定度时,需要考虑各分量之间的相关性,采用适当的数学模型进行合成。

总结

总之,针对高浓度VOCs排放的固定污染源,现有的测定方法各有特点,需要根据具体的监测需求和现场条件,选择合适的检测手段。未来,应进一步优化和改进这些方法,提高其分析性能和实用性,为高浓度VOCs排放的精准监测提供更加科学、可靠的技术支撑。

参考文献

- [1]马梦杰,范传艺,杨明沁.固定污染源废气中挥发性有机物测定方法探讨[J].河南科技,2024,51(4):122-125.
- [2]陈君.GC-MS法测定固定污染源中挥发性有机物[J].江西化工,2016,32(1):62-65.
- [3]朱观良.固定污染源废气中高浓度VOCs测定方法探究[J].能源与环境,2021(5):84-86.