

环境检测中挥发性有机物检测方法分析

丁中华

广东乾耀检测技术有限公司 广东 东莞 523000

[摘要]挥发性有机物VOCs作为重要的大气污染物,对环境造成的污染、对人类身体健康造成的影响非常严重。而在对VOCs进行检测的过程中,结合VOCs组分不同、化学性质不同在进行检测时也会用到不同的方法。相关单位应充分认识到VOCs对环境污染所造成的重要影响,加强对VOCs的检测,选择科学有效的方法对VOCs进行监测和处理,以实现VOCs治理目标。

[关键词]环境;挥发性有机物;监测;检测

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-627X.2020.03.1197

1 VOCs概述

1.1 VOCs种类

NMHCs包括单烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃等,单烷烃指细菌发酵、树木、谷物和草地等排放的乙烷和丙烷等,烯烃主要是树木和植物排放的异戊二烯(C₅H₈)和单萜烯(C₁₀H₁₈)以及水果、花卉和叶子等排放出的乙烯,炔烃主要来自机动车排放和燃烧排放的乙炔等,芳香烃主要来自机动车、溶剂和燃烧排放的甲苯和乙苯等。

OVOCs包括大气中的醛酮类、醇类和醚类等化合物,高浓度OVOCs具有强烈的刺激性,可能引发哮喘等呼吸道疾病。

1.2 VOCs的源

VOCs的天然源主要包括:①陆地生态系统;②水生生态系统。BVOCs是在植物体内通过次生代谢途径合成的,合成后的BVOCs在植物体内贮存量小,通过植物器官排放到大气中。从全球尺度看,每年排放的BVOCs为700×10¹²~1000×10¹²g/C,占全球VOCs排放总量的90%。

VOCs的人为源主要有:移动源、油品储运源、溶剂使用源、燃烧排放源(分为化石燃料排放和生物质燃烧排放)、工艺过程源和废弃物处理源。移动源主要指机动车尾气排放等,以OVOCs、烷烃和烯烃为主。不同地区油品储运源排放的VOCs种类差异较大,我国油品储运源排放的烯烃和芳香烃占比较大,国外排放的烷烃占比较大。溶剂挥发排放的VOCs主要是烷烃、芳香烃和OVOCs,其中苯系物和OVOCs占比超过80%。燃烧排放的重要特点是烯烃和芳香烃等占比较大,且化石燃料燃烧和生物质燃烧排出的VOCs种类有所差别。工艺过程源包括精炼石油产品、炼焦以及各种制造业等,不同生产过程之间VOCs排放存在显著差异,大致以烷烃、芳香烃和OVOCs为主。废弃物处理源包括污水处理、生活垃圾焚烧和生活垃圾填埋等,主要以烷烃、芳香烃和烯烃为主。

2 挥发性有机物VOCs检测方法

2.1 遥感检测

遥感检测指的是利用卫星、舰船、飞机等收集目标的电磁波信息,实现对污染的监测与识别。监测设备在一定距离之外,不直接与目标接触,却可以收集目标的基本信息,并对目标进行识别、分析和判断等,该技术目前已达到极高的自动化水平。遥感监测技术极大地提高了监测单位的监测能力,辅以其他监测技术,形成了“天空地”一体的挥发性有机物监测系统,该系统有利于提高监测数据的可信度,数据更全面、更权威。总的来说,遥感监测技术在环境管理、环境监测和污染控制等工作中都十分重要。目前,该技术在诸多领域都有广泛应用。

2.3 地理信息系统检测

目前,城市大气监测大都按行政区划布点,站点多分布在行政中心而非各行政区域的地理中心,因此点源数据的代表性相对不强,而地理信息系统(GIS)可对此问题的解决提

供方法。挥发性有机物在线监测系统可以利用GIS技术管理大气监测点位的地理信息,生成相应的大气环境评价专题图,并分析大气环境状况。该系统采样频率与自动化程度高,可自行处理采集的数据。同时,该系统可自动调整监测频率,得出符合当地实际情况的准确数据,保证监测的完整性和科学性。各地要因地制宜布设站点,科学开展大气在线监测。

2.3 实验室检测

目前,实验室检测技术正在不断进步和发展,能快速准确地鉴定挥发性有机物和半挥发性有机物。在城市大气中,挥发性有机物多以气态存在于空气中或微粒表面。若实际监测范围较大,采用单一方法容易出现多种问题,导致监测精度难以保证。若结合实验室监测技术,就可以有效补充数据,增强大气挥发性有机物的监测力量。根据各方法的优缺点,要结合实际情况,灵活运用各种方法,对挥发性有机物进行有效监测。

结合挥发性有机物VOCs的基本特点,在进行检测的过程中膜萃取气相色谱技术是常用的方法。在膜萃取的过程中通过膜技术可显著降低检测溶剂的损耗率,检测时将检测气体通过纤维膜,使检测气体与惰性气体湿性结合,通过压缩、吸收、通电加热,在检测装置中形成时间间隔,使VOCs进入到检测装置获得检测结果。在气相色谱检测技术应用的过程中除了常用的膜萃取技术之外,气相色谱质谱联用法、高效液相色谱法、氢火焰离子化检测法等方法,在进行VOCs检测的过程中都具有灵敏度高、选择性强等多种优势,得到了广泛的应用。而且随着检测技术的不断应用,对各种检测方法进行了优化、更新,在《DB44/T1105-2012》标准指导下,现阶段逐渐形成了预浓缩、热脱附、气相色谱质谱、氢火焰离子化检测等一系列成熟的检测方法。而在这一检测方法应用时,其预浓缩是VOCs组分检测过程中的关键环节,通过预浓缩能够将VOCs组分进行富集,而且在预浓缩的过程中也可以有效消除成分中的水、二氧化碳以防止其对VOCs组分检测造成干扰,全面提高检测过程的灵敏度和准确性。在预浓缩环节主要包括液氮冷阱预浓缩系统以及电子智能预浓缩系统,电子智能预浓缩系统需要借助于吸附剂的辅助应用,其智能温度可以达到-50℃左右,但是在应用时需要充分防范吸附剂对检测结果造成的影响。而液氮冷阱预浓缩系统属于一种传统的浓缩方式,在应用时其制冷温度可达到-180℃,因此在进行检测的过程中灵敏度较高。

2014年我国又引入液相色谱法来测定环境空气中醛、酮类化合物,使用高效液相色谱仪的紫外(360nm)或二极管阵列检测器检测,对VOCs测量效果好。近几年我国借鉴美国T0系列标准方法中的T0-14和T0-15标准方法,制定了罐采样/气相色谱-质谱法,用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气样品,经冷阱浓缩、热解析后,进入气相色谱分离,用质谱检测器进行检测,目前用GC/MS法已经可以检测到67种VOCs,

气相色谱-质谱法(GC/MS)逐渐成为我国VOCs分析中应用相对较多的测量手段。

3 大气挥发性有机物检测技术应用策略

3.1 环境监测问题

在对大气样品进行检测时,往往会受到各种因素的影响,从而使样品数据发生异常,对实验结果造成一定的影响。在一定的条件下,当检测结果存在很大的偏差时会造成数据的不准确。为有效改善大气中的VOC含量,检验人员需要综合考虑样品本身和人为因素,采取适当的检测手段和相应的预防措施,以提高测试结果的准确度。

3.2 减少有机物样本采样误差

为了保证监测的有效性,对三个阶段进行采样。第一阶段,直接采样。选取污染浓度较高的城市区域,利用玻璃器皿进行采样,因此将该方法称为罐取样法。为了保证采样的准确性,选取经过抛光处理的Sum-ma罐进行采样,采样过程中,使用冷凝增浓法增加样品浓度,提升样品的完整性,该阶段主要采集浓度较高的小范围城区。第二阶段,动力性采样。确定此时中心范围城市区域的挥发性有机物的浓度,动力性采样主要选取活性炭吸附法,吸附空气中的挥发性有机物,便于后续的污染物检测。第三阶段,被动式采样。也称为补充采样,该阶段主要根据分子扩散原理,补充采集污染物,避免由于外界条件变化产生的采集误差,保证采样的精确度。

有机物取样误差是指在取样过程中,样品容易受外部环境和人为因素的影响,导致样品在取样过程中发生异常,造成实验资料与真实资料之间的巨大差别,并对最后的样本分析产生一定的影响。比如在对废弃样品进行取样时,由于风速的原因样品的浓度会发生变化,从而使样品的最后检验结果与实测值有较大偏差。所以,要想使样品的可靠性和科学性得到进一步改善,为下一步工作打下坚实的基础,就必须严格按照检测步骤进行样品检测分析工作。

3.3 重视数据不符问题

在对大气中挥发性有机物进行检测时,由于受到各种因素的影响而导致测试结果的不同。而判断数据的好坏,往往需要有经验的检测人员对其进行深入分析才能做出正确的判断。如果数据有异常,就需要根据调查结果进行改进,但不能主观猜测,也不能删除,要及时上报,确保后续工作的顺利进行。

3.4 提升VOCs监测能力与监管水平

密切做好VOCs监测也是进行大气污染治理的重要环节。根据动态的、精确的监测结果,掌握大气中VOCs浓度的变化趋势;同时设定监测预警标准,一旦监测到实际浓度达到预警线,则监测仪器立即告警,然后采取相应的治理措施,始终将大气中VOCs浓度控制在标准范围以内。现阶段,我国已经建立起大气光化学监测网、大气颗粒物组分监测网,基本上能够满足大气中VOCs浓度的监控需要。但是由于大气中VOCs的组分复杂、来源多样,并且容易受到风力、温度等气候因素的影响,因此监测结果的精确性还有待提升。下一步要继续加大VOCs监测技术的创新力度,像近几年出现的色谱/质谱技术、选择性离子转移质谱技术等,在VOCs监测精度上有进一步提升,可以推广使用。除此之外,还要强化监管力度,对工业企业、材料加工企业等VOCs重点排放企业,应当加强监管,一旦发现超标排放的,按照有关规定予以处罚。通过严格监管执法水平,形成威慑力和约束力,也是大气污染治理中降低VOCs的一种有效策略。

3.5 发展挥发性有机物在线监控系统

首先,健全VOCs在线监测规范体系。针对VOCs监控系统中关于在线监测设备的安装、调试、验收、运行等无标准可依现状,建议在国家层面尽快出台相应的标准规范。规范体系一方面可参照(HJ75—2017)中的内容,另一方面应针对VOCs的特点,突出其特殊性。规范体系应至少包含站房的建设、设备的技术指标、设备的安装调试要求、设备验收标准、运行维护等。

其次,多元化VOCs在线监测组分。《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ1010—2018)中对环境空气中VOCs的组分监测提出了更高的要求,在监测设备也是GC-FID和GC-MS两者同时兼顾。污染源VOCs监测指标非甲烷总烃在一定程度上能反映出有机物的排放量,但在VOCs排放管理上相对比较粗放,可参照环境空气监测标准增加VOCs组分监测,针对不同行业原材料使用情况和工艺技术特点并结合排污许可证差异性的实现多组分监测,同时在监测设备上可以增加灵敏度和准确度更高的GC-MS。

再次,建立监测数据溯源体系。目前企业的自行监测、政府类的监督性监测等依然只能委托具有CMA资质的第三方检验检测机构。在线监测数据直接应用于执法判定时,数据也缺乏一定的法律效力。建立污染源在线监测数据量值溯源体系,强化监测数据计量溯源属性是保证监测数据具有法律效力的一个重要途径。出台在线监测设备计量检定标准,开展在线监测设备的检定、校准,质量监督部门组织在线运维人员持证上岗等措施均可提升在线监测数据的计量溯源属性。

3.6 建立VOCs污染的闭环防治机制

为有效控制大气中VOCs的浓度,必须要实行闭环防治机制,既要做好源头管控,减少污染物的排放,同时还要做好中间控制和末端治理。首先要从源头上减少VOCs的排放。例如号召市民乘坐公共交通工具或者使用共享单车出行,减少汽车尾气排放;装修装饰中推广使用绿色无毒的环保涂料,也能减少因为材料挥发而产生的VOCs。工业生产中产生的烟气中含有VOCs的,也要使用净化装置对烟气中的VOCs进行分解、过滤,保证排放出来的烟气符合环保标准。其次是对含有VOCs的物料,在进行生产、存储、运输等过程中,均要按照国家或行业的相关规定,做到密闭式操作,有效减少VOCs的挥发、排放。最后是对大气中已经存在的超标的VOCs,也要采取技术手段予以降解。例如使用吸附技术、冷凝技术、膜分离技术等,可以有效降低大气VOCs浓度。通过采取闭环防治机制,能够让大气中的VOCs始终维持在较低水平,从而达到改善空气质量的效果。

4 结语

综上所述,空气污染是制约城市发展的重要问题。空气污染物中的挥发性有机物能够参加大气光化学反应,活泼并且具有危害性,是环境监测的重点对象之一。它不仅包含致癌物质,还会对眼睛、呼吸道以及皮肤产生不良影响,严重危害人体健康。只有持续准确地针对VOCs进行检测,才能够为VOCs的治理奠定坚实的基础。相关单位要积极有效地进行有机物检测,建立完善的VOCs监测治理体系,全面实现VOCs的污染治理目标、促进环保水平提升。

参考文献

[1]田芳.环境检测中挥发性有机物检测方法的合理运用[J].中国资源综合利用,2019,37(12):3.