

大气环境中VOCs的监测分析

陈华

邢台市信都生态环境监控中心

摘要: 本文系统阐述了大气环境中VOCs监测的方法、VOCs监测分析技术、以及VOCs污染控制对策,旨在为VOCs监测与控制工作提供参考。文中重点论述了被动采样法、主动采样法、在线监测技术在VOCs监测中的应用,介绍了气相色谱法、质谱法、红外光谱法等VOCs分析技术,并提出了加强VOCs排放监管、工艺改造减排、治理技术应用等VOCs治理对策建议。

关键词: 大气环境; 大气污染; VOCs监测

【DOI】 10.12252/j.issn.2096-6288.2022.08.056

引言

挥发性有机化合物(VOCs)作为一类常见空气污染物,对环境和人体健康造成严重危害,其监测与控制是环境管理工作的重要内容。为了有效控制VOCs污染,必须先了解大气环境中VOCs的污染状况。VOCs监测可以采用不同的采样与分析技术来实现。本文将系统介绍VOCs监测的方法与技术,并提出VOCs污染控制的对策建议,以期VOCs监测与治理工作提供参考。

一、VOCs监测方法

(一) 被动采样法

被动采样法是目前监测大气环境中VOCs的主要方法之一。被动采样器的工作原理是利用扩散法采集样品。它不需要电源等动力装置,仅依靠污染物的扩散运移进行采样。典型的被动采样器由一个采样口、一个吸收VOCs的吸收剂和一个外壳组成。当放置在室外环境时,VOCs会通过扩散作用进入被动采样器,并被吸收剂捕集。常用的吸收剂有活性炭、十二烷基硫酸钠等。采样结束后,通过溶剂溶出、热脱附等方法从吸收剂中回收VOCs,然后利用气相色谱仪等各种VOCs进行定量分析。

被动采样器种类繁多,常见的有密闭式和开敞式采样器。密闭式采样器采样口较小,可控制采样速率;开敞式采样器采样口较大,采样速率受环境因素影响较大。另外,根据被动采样器的形状和结构,可分为管状采样器、徽章式采样器、箱式采样器等^[1]。不同类型被动采样器适用于不同的监测环境和目的,需要根据实际情况选择合适的采样器进行监测。

被动采样法操作简单,能够同时监测多种VOCs,成本较低,是进行大范围、长时间VOCs监测的有效手段。但是该方法也存在采样速率受环境条件影响较大、只能

得到时间平均浓度等局限性。总体而言,被动采样法目前仍是VOCs监测中不可或缺的重要方法,在VOCs的监测与控制领域发挥着重要作用。

(二) 主动采样法

主动采样法是一种用于捕集挥发性有机化合物(VOCs)的方法,利用抽气泵等动力装置使空气通过采样介质,从而实现VOCs的捕集。

吸附法利用固相吸附剂来捕集VOCs,典型的固相吸附剂有Tenax-TA、Carbopack等。空气样本经过滤后,以一定流速吹入装有吸附剂的采样管中,VOCs被吸附剂捕获。采样结束后用溶剂溶出并进行分析。该方法适用于多种VOCs的同时采样,但部分小分子和活性较高的VOCs的捕集效果较差。

冷阱法利用低温条件来捕集VOCs。将冷阱温度降至-150°C以下,气体样本进入冷阱时VOCs会被冷凝。冷阱采样结束后迅速加热,冷凝的VOCs会汽化进入检测系统。该方法可以有效捕集大部分VOCs,但设备复杂,能耗较高。

袋法采用采样袋来收集整体气样,然后进行定容分析或将其带回实验室进行更复杂的分析^[2]。该方法简便易行,可以最大限度保持气样的完整性。但无法区分单一污染物,仅反映全部VOCs的总浓度水平。

主动采样可以搭配自动取样装置,实现对VOCs浓度的连续监测。同时,主动采样还可以与便携式VOCs分析仪配合使用,进行快速的现场监测。

(三) 在线监测技术

在线监测技术是指设置在污染源排放口或环境空气质量监测点的挥发性有机化合物(VOCs)自动监测系统,可以连续不间断地监测VOCs浓度,进行实时监控。该技术结合采样部分与分析部分实现对VOCs的在线检

测, 主要包括传感器监测技术、光谱分析技术等。

传感器监测技术利用半导体气敏传感器检测VOCs。气敏传感器表面涂层与VOCs发生化学反应, 引起传感器电阻变化, 从而检测并区分不同种类的VOCs。该技术响应速度快、使用方便, 但长期稳定性和选择性有待提高。

红外光谱技术是目前在线监测VOCs的主要手段。其利用VOCs特有的红外光谱进行定性和定量分析, 包括Fourier变换红外光谱法(FTIR)和非分散红外光谱法(NDIR)。FTIR通过测定不同波长的红外光的吸收情况确定VOCs种类和浓度, 具有波谱资讯丰富、不需标准气体校准等优点。NDIR使用气体滤光器只让特定VOCs吸收的红外光通过, 结合定量分析可以实现VOCs的选择性测定。

二、VOCs监测分析

(一) 气相色谱法

气相色谱法是目前分析和检测环境空气中挥发性有机化合物(VOCs)的最重要和最常用的技术之一。气相色谱系统主要由进样系统、分隔柱、检测器等组成。待测气样经进样系统送入色谱柱, 在载气的带动下通过柱, 根据VOCs在固定相中的相对保留时间进行分离, 然后进入检测器进行检测。气相色谱的柱主要有包装柱、毛细柱和开放管柱三种。固定相则有活性炭、分子筛、聚环氧乙烷等多种选择。进样方式一般采用无分流或分流方式。检测器主要有热导检测器(TCD)、火焰电离检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)等。

根据不同的检测目的, 可以选用不同类型的柱和检测器。非极性VOCs一般采用毛细柱和FID检测; 极性VOCs可用PEG或Porapak等极性柱和ECD检测。活性炭适用于C2-C5的轻烃分析。对特定VOCs的测定也可以选用对应的专用柱。

气相色谱法能够有效分离并定量检测环境空气中的多种VOCs, 具有检测灵敏度高、重复性好的优点^[3]。但是该方法也存在仪器昂贵、维护费用高等缺点。此外, 不同VOCs需要优化色谱条件, 单一条件难以满足所有VOCs的分析要求。总体而言, 气相色谱法仍将在VOCs监测分析中发挥重要作用。

(二) 质谱法

质谱法是一种能够提供样本化合物质量信息的检测技术, 应用于VOC监测分析中可以提供定性和定量结

果。该方法根据VOC经电离后产生的离子的质荷比进行分析, 常规的质谱法包括四极杆质谱法、离子阱质谱法、飞行时间质谱法等。

这些常规质谱技术可用于VOCs的快速定性分析, 但定量分析存在一定困难。而串联质谱技术则可同时对VOCs的定性分析与定量分析。串联质谱将色谱技术与质谱技术结合, 利用色谱技术实现VOCs的时间分离, 再利用质谱技术识别分离的VOCs。这样可实现对多种VOCs组分的有效定量。

质谱法具有可提供定性和定量信息、操作简便等优点, 是VOCs分析的重要工具。但设备昂贵, 需要专业人员操作。串联质谱可结合各技术优势实现VOCs准确分析, 是未来发展趋势^[4]。总体而言, 质谱技术将在VOCs监测分析中发挥越来越重要的作用。

(三) 红外光谱法

红外光谱法是基于不同VOCs对红外光的吸收规律而进行的定性和定量分析。傅里叶变换红外光谱法是目前应用最广泛的红外光谱技术。该方法利用傅里叶变换原理, 通过测定不同波长红外线的透过率, 获得全面的红外光谱图谱。根据VOCs特有的红外吸收峰确定其组分和含量。其优点是可以同时定性和定量分析多种VOCs, 操作简便。

近红外光谱法的波数范围约在12800-4000 cm^{-1} , 相对傅里叶红外光谱范围窄, 但能包含许多化合物的特征峰。该方法成本低廉, 可用于快速监测指定VOCs。常与二次衍生法等预处理方法联用, 以提高检测灵敏度。

红外光谱技术还可应用于VOCs的在线监测。如光纤红外光谱技术采用红外光纤进行连续不间断的光谱测定, 可实现对VOCs浓度变化的实时监测。微型红外光谱技术结合MEMS工艺实现光谱系统的小型化, 用于开发便携式VOCs监测设备。

红外光谱法操作方便快捷、可同时检测多组分VOCs, 应用前景广阔。但也存在灵敏度较低、易受其他气体干扰等缺点^[5]。需优化预处理方法及数据分析技术, 以提高红外光谱法在VOCs监测分析中的应用性能。

三、VOCs控制对策

(一) 加强VOCs排放监管

VOCs是重要的大气污染物之一, 加强对VOCs排放的监管是减少VOCs危害的关键措施之一。主要的监管手段包括制定VOCs排放标准、开展排放清单编制、实施排放

许可制度等。

首先,国家和地方应制定严格的VOCs排放标准。这些标准可以按行业进行区分,也可以按具体的VOCs种类来划分,采用不同形式的浓度限值或排放限值等。这些标准应定期进行动态更新,逐步使之与发达国家的排放标准趋同。同时,需要加强对标准的监督执行力度,对违规企业实施严厉的处罚。

其次,应实施VOCs排放清单编制制度。重点排放单位必须如实申报其生产过程中排放的VOCs种类、数量等信息,以便环境部门全面了解VOCs排放状况。同时,需要建立VOCs排放源的在线监控系统,以实现源头监控和风险预警。

最后,需要完善法律法规和标准规范,为VOCs排放监管提供法律依据。应加强环境监测力度,严查超标排放行为。同时,需要提高公众的环境意识,鼓励公众参与监督和举报违规行为。只有政府监管和公众监督相结合,才能形成VOCs排放监管的合力。

(二) 提高工艺水平减少VOCs产生

首先,按照精益求精的要求调整产业结构,淘汰一些VOCs排放高但贡献率低的落后产能,如一些传统的化工、涂料、印染等行业,转向发展VOCs排放少的高新技术产业。同时关停一些小散乱污染企业,集中生产,实行排放集中治理。

其次,大力推进清洁生产,引进先进的生产工艺和治理技术,实现生产过程的清洁化。工艺改造要着眼源头预防和过程控制,如选用低毒、低挥发的原料,使用循环酸洗技术,回收再利用溶剂等。

再次,开发研制低VOCs或无VOCs的替代产品。如采用水性油漆替代含有大量VOCs的溶剂型油漆,采用粉末涂料替代含溶剂的液体涂料,使用数字印刷替代传统印刷,这些都可以减少VOCs的产生。

最后,对于一些难以寻找到替代方案的重点行业,可在生产装置增加尾气收集装置,或者设置生产工艺内循环系统,减少VOCs向环境的直接排放。

(三) 深化VOCs治理技术应用

VOCs治理技术的应用是减少VOCs排放的关键手段之一。要深化VOCs治理技术的应用,选择适宜的高效治理技术,扩大其在各行业的应用范围。主要技术路线包括加强末端治理、工艺内部治理和生物除臭等。

首先,VOCs高排放行业要使用末端治理设备对废

气进行处理。如多联循环吸附、吸附-热裂解、催化燃烧、生物过滤等都可有效降解和转化VOCs。这需要根据具体VOCs种类选择最优治理技术或技术链,保证排气达标排放。

其次,将VOCs治理工艺深度融合到具体生产工艺中,在生产过程中对VOCs进行控制。如印染行业采用高效环保型烘箱,配合热回收利用,可降低VOCs排放强度。涂装行业采用低温烘干技术,减少涂料溶剂的挥发损失。

再次,发展和应用生物除臭技术。如生物滴滤式除臭和生物洗涤除臭,可利用微生物代谢的能力降解和去除废气中的VOCs。生物除臭系统运作成本低,可广泛应用于各行业的末端治理。

最后,鼓励企业开展VOCs治理技术的自主创新,创制适合本企业的经济高效的VOCs治理工艺流程。政府可通过政策支持和资金投入,推动VOCs治理技术取得突破性进展。

结语

综上所述,VOCs监测需要选用适当的采样与分析技术方法,气相色谱法、质谱法和红外光谱法等都是重要的VOCs分析技术。VOCs污染控制需要从多个方面入手,加强排放监管和治理技术应用,推进工艺改造和技术进步,才能取得根本治理效果。VOCs监测与控制是长期的系统工程,需要政府部门、企业和公众共同努力,才能最终达到环境质量改善的目的。

参考文献

- [1] 陈爱梅. 大气环境中VOC的监测与迁移转化问题分析[J]. 清洗世界, 2021, 38(06): 81-83.
- [2] 陈永忠. 关于大气环境中VOC的监测要点探讨[J]. 中国建设信息化, 2021(16): 69-71.
- [3] 朱广钦. 化工园区环境监测中VOC在线监测系统的应用[J]. 价值工程, 2020, 39(09): 245-247.
- [4] 石卫兵, 李莉等. 采样袋容量及取样规格对袋子法测定VOC结果的影响[J]. 化学分析计量, 2020, 29(05): 116-120.
- [5] 王帅. 大气环境中VOC的组成及其气相色谱检测方法研究[J]. 科技创新导报, 2017, 14(21): 109-111.