

## 各种采样装置用于 HCs 天然源采样的可行性研究 \*

白郁华 李金龙

赵美萍 唐孝炎

(北京大学技术物理系,北京 100871)

(北京大学环境科学中心,北京 100871)

**摘要** 对不锈钢采样罐(canister)、小钢瓶、气体采样袋和不锈钢采样管(填充 Tenax GC)等4种采样装置进行了碳氢天然 源采样的可行性研究。发现,不锈钢采样罐密闭性好,内壁吸附少;不锈钢采样管对天然 HCs 的吸附和解析效率均是或接 近100%,故是 HCs 天然源较为理想的采样装置。小钢瓶和采样袋内壁吸附严重,气袋自身还不断释放一些C<sub>6</sub>以上碳氢化 合物,不适于 HCs 天然源采样。但采样袋可用于 C<sub>5</sub>以下烃类的采集和贮存。

关键词 碳氢天然源,采样装置,可行性。

对碳氢化合物(HCs)天然源的研究是近年 来全球大气化学研究领域的热点之一。在我国, 这项工作业已开始并正在逐渐深入。天然源排放 的 HCs 主要是异戊二烯(isoprene)和萜类化合物 (Terpenes),寻找一种较理想的收集装置是开展 这项研究的第一关键。笔者利用美国国家环保局 提供的正戊烷和萜类化合物标准样品和 Varian3400型气相色谱仪(氢火焰检测器),对国 外进口的不锈钢采样罐(canister)、国产4L小钢 瓶、Tenax GC填充不锈钢采样管及国产气体采 样袋的 HCs 收集性能分别进行了研究,得到了 初步结果。

#### 1 萜类化合物在不锈钢采样罐中的稳定性

1.1 采样罐内壁对萜类化合物的吸附检验

取 5 个罐用高纯氮气反复清洗并抽成真空 后,将其中 2 个充满一定浓度的萜烯标气放置数 分钟(老化)后,抽成真空,再充满相同标气;另外 3 个罐不经老化直接充满相同浓度的萜烯标气 并达到与 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>两罐相同的压力(10<sup>5</sup>Pa 表压)。 之后,在相同条件下用气相色谱分析。结果列于 表 1。

由表1可知,不经老化的3\*、4\*、5\*罐内 HCs浓度较1\*、2\*无明显偏低。5个结果的平均 标准偏差均较小,在气相色谱分析误差范围之 内。可认为,采样罐内壁对萜类化合物没有明显 的吸附作用,用其直接采样是可行的。

1.2	萜类化合	物在采样罐	中的	稳定性
-----	------	-------	----	-----

表 1 老化与不老化的采样罐中相同 浓度标样分析结果(n=5)

kanta E.	化合物峰面积(Count)					
離ち	正戊烷	蒈烯	柠檬烯	罗勒烯		
1	273604	43734	128156	20302		
2	276911	39809	131403	20021		
3	297462	49825	126944	11929		
4	282999	40096	144625	26529		
5	289113	40273	114896	14679		
平均值(Avg)	284018	42727	129205	18692		
标准偏差(Std)	8546	3817	9524	5052		
Std/Avg (%)	3	9	7	27		

取 2 个采样罐,均装入萜类化合物(0.082× 10<sup>-6</sup>)和正戊烷(0.056×10<sup>-6</sup>)的混合标气;另取 3 个国产小钢瓶,同时装入相同浓度的混合标气 以和采样罐进行比较。气体配制好后,立即在气 相色谱上进行测定,以后每隔 2—3d 重复测定1 次,10d 之内共测定 4 次。从测定结果看,正戊烷 的峰面积变化不大,以每次测定结果中各单个化 合物的峰面积与相应的正戊烷的峰面积的比值

 国家自然科学基金资助课题 收稿日期:1994-02-05 作图,即可看出各化合物 10d 之内在采样罐中的 浓度变化趋势(见图1和图2)。

图 1 中的比值除 α-蒎烯外 10d 之内变化平

稳,下降趋势不明显,但图 2 小钢瓶中各化合物 的比值呈明显下降趋势。其中 Tx1、Tx2 2 化合物 属萜类化合物分解后的未知产物,它们的保留时





间均低于正戊烷,在小钢瓶中,这2种化合物与 为了更定量了解萜类化合物浓度在2种容 正戊烷的峰面积比值 10d 之内明显上升,暗示萜 器中的变化,计算了各化合物每天平均衰减速 类在不断分解;相反,采样罐中Tx-1、Tx-2的比值变 率,结果列于表2。

化很小,进一步证明萜类化合物分解慢的结论。 可见,在采样罐中的萜类化合物每天最大 萜类化合物在采样罐中的平均变化速率(%·d<sup>-1</sup>)

☆ ≌ 化合物									
谷硚	T <sub>x-1</sub>	T <sub>x-2</sub>	T <sub>x-3</sub>	α-蒎烯	β-蒎烯		柠檬烯	罗勒烯	奓有义厭
小钢瓶	0.055	0.036	- 0. 063	- 0. 06	- 0. 24	-0.081	-0.090	-0.094	
釆样罐	0.013	0.006	-0.015	-0.04	-0.02	-0.006	- 0. 018	- 0. 011	
				-0.022	- 0. 037		-0.037		[1]

的衰减速率 4%(α-蒎烯),其他化合物均小于 2%;而小钢瓶中各化合物每天衰减速率一般在 8%—9%,贮存性能远不如采样罐。

表 2

气体采样袋用于 HCs 采样的可行性研究 2

2.1 气袋的清洗

取 7L 气袋(旧袋,外观发亮)和 5L 气袋(新 购进,外观发暗)各 1 个做对照实验。将 2 气袋用 高纯氮气清洗 3 次并抽空后,再充满高纯氮气并 放置 4d 后,将 2 袋中的气体分别转移到 2 个干 净并抽成真空的不锈钢罐中,用高纯氮气加压到 10<sup>5</sup>Pa 表压,进行色谱分析,结果如图 3 所示。



图 3 2 气袋存放高纯氮 4d 后的分析结果比较 a.钢瓶中的高纯氮直接进样分析结果 b.5L 气袋中存放的高 纯氮分析结果 c.7L 气袋中存放的高纯氮分析结果

由图 3 比较可见,2 袋中的气体显然已经有 了新的组分,分析原因可能是内壁释放出来的。 分析后,对气袋继续进行清洗。7L 气袋,每清洗 5 次进行 1 次色谱分析,直到清洗 15 次后,再充入 氦气并于 13h 后分析,得到图 4 所示结果。



图 4 7L 气袋的解析效应 a. 充入高纯氮放置 4d 后的分析结果 b. 清洗 15 次后分析结果 c. 清洗后又充入高纯氮放置 13h 后的分析结果

由图 4 可看出,7L 气袋在清洗 15 次后已基本干净,但放置 13h 后的谱图 c 中又出现一些峰,且出峰位置和峰形都与清洗前的 a 谱图十分相似,只是因存放时间不长,峰高略低一些而已。这一结果说明气袋内壁确实释放了一些物质。对

5L 气袋同样进行彻底清洗并进行分析之后,充入高纯氮气放置 22h 再分析,结果如图 5 所示。



图 5 5L 气袋放置前后的气体分析结果 a. 清洗干净后的色谱图 b. 放置 22h 后袋内气体色谱图

5L 结果与 7L 相同。不同的是,2 气袋所释 放的物质谱图峰型不同,保留时间也不同。说明 虽属同一厂家,但不同批量产品的内壁成分并不 完全一致。

2.2 气袋对萜类化合物的吸附解析情况

将上述 2 气袋再反复清洗,充入高纯氮放置,直到放置后色谱分析已无很多杂峰时,认为 气袋确已洗净。将其抽空后充入萜烯标气,放置 20h 和 188h 后分别进行色谱分析,结果示于图 6、图 7 中(2 次实验所用萜烯标气浓度不同)。



图 6 标气在气袋中存放 20h 后色谱分析结果 a. 锅瓶中的萜烯标气, b. 萜烯标气在 7L 袋内存放 20h 后(冲稀 1.95 倍) c. 萜烯标气在 5L 袋内存放 20h 后(冲稀 2.0 倍)

从图 6、7 结果看,7L 袋定性结果较好,没有 杂峰出现。但是,比较图 6 中 a、b2 谱图的总峰面 环境科学

积,发现萜烯标气在 7L 袋内存放 20h 后,总浓度 约下降了约 10%,存放 188h 后(图 7),总浓度下 降了 60%。说明即使性能较好的气袋其内壁对 HCs 也有吸附作用,且存放时间越长,吸附越严 重。5L 袋谱图中出现许多杂峰,且峰面积远大于 萜烯,显然是不能使用的。



图 7 标气在 2 气袋内存放 188h 后的色谱分析结果 a. 钢瓶中的萜烯标气 b. 5L 气袋 c. 7L 气袋

为了进一步验证气袋对 HCs 吸附作用的结 论,将 2 袋内的标气抽净并彻底清洗后(图略)再 充入高纯氮气并放置 17h 后进行分析,色谱结果 列于图 8。从图 8 看到,7L 气袋的谱图 c 在保留 时间 40—45min 处出现了 1 组峰,峰型与萜烯标 气非常相似。证明 7L 气袋确有吸附和解析效应。 而 5L 气袋的 d 谱图和前述一样出了很多很乱的 峰,估计是内壁材料自身释放所致。



图 8 5L 气袋和 7L 气袋的吸附和解析效应 a.洗净萜烯标气后 7L 气袋的色谱图 b.洗净萜烯标气后 5L 气 袋的色谱图 c.充入高纯氮放置 17h 后 7L 气袋的色谱图 d.充入高纯氮放置 17h 后 5L 气袋的色谱图

从以上实验结果看,采样袋对 C<sub>6</sub>以下的 HCs 无吸附和解析效应,适于采集和保存 C<sub>6</sub>以下的 碳氢化合物;对 C<sub>6</sub> 以上的 HCs,由于袋壁的吸附 和解析作用较大,使测量误差大大超出一般允许 的范围,因此不适于采集 C<sub>6</sub>以上的样品。

### 3 不锈钢采样管对 HCs 天然源采样性能研究

3.1 采样管的结构和操作

Tenax GC 填充不锈钢采样管结构如图 9 所 示。它是 1 根约 20cm 长的不锈钢管中填充了 0.9g 左右 60—80 目的 Tenax GC。



图 9 不锈钢采样管的结构示意图

使用采样管采集大气样品,一般是在常温下 吸附,反向热解析,以高纯氮气为解析载气进色 谱分析(见图 10)。

新装的采样管使用前必须进行充分老化,即 在 280℃条件下以 35ml/min 的流速通入高纯氮 气 8h。以后每次热解析分析完样品后,以 50— 60ml/min 的流速继续通高纯氮 0.5—1h 即可。 老化后将采样管两端堵头拧紧,防止空气进入。



图 10 采样管高温解析情况比较 a. 萜烯加正戊烷标准样分析结果 b. 吸附后均匀 升温解析分析结果 c. 局部过热解析后的分析结果 采样管的老化和热解析均在管式炉中进行,采样 管若能在炉中均匀受热(管不得接触炉壁),可得 到很好的分析结果。图 10 给出了均匀加热和局 部过热情况下的结果对照,从中可看到局部过热 的影响是十分严重的。

3.2 采样管的吸附和解析条件

通过多次实验比较,并参考文献报道的有关 数据,确定出采样管的吸附和解析条件如表 3。

表 3 采样管的吸附和解析条件

		条	件	
过程	温度	气体流速(ml/min)		操作时间
	(C)	最大值	实验值	- (min)
吸附	常温	100	20-30	8-10
解析	210-230		30-40	10

#### 3.3 采样管的穿透体积和解析效应

分别用不同体积的  $10 \times 10^{-9}$ 浓度的 α-蒎 烯、β-蒎烯和柠檬烯以 100ml/min 流速通过串联 的 2 根采样管,测出这 3 种化合物的穿透体积均 大于 4L。而实际采样量只需 200-400ml,远远小 于穿透体积,且大气中 HCs 化合物的浓度一般 都不超过  $1 \times 10^{-6}$  (CH<sub>4</sub>除外)。因此可以认为,在 本实验条件下,采样管对 C<sub>5</sub>以上 HCs 物质的吸 附效率为 100%。

为了确定采样管热解析效率,先用采样管吸附一定体积的正戊烷和萜烯的混合标气,升温解析进色谱分析,与相同体积的标气直接进样的分析结果对照,得到7种 HCs 解析效率(见表 4)。

(上接第50页)

其次,对个别有机物去除率的差异。以 TA 为例,加了生活污水的去除效率明显优于未加生 活污水,前者降解速率较快,而后者降解则较慢, 有时则呈"零"降解,这一现象在 A<sub>1</sub> 段较为突出, 并在其后的(表 5)结果中亦有重现。

富含各类营养源的生活污水是微生物赖以 生存的条件。由于本试验受到所用低浓度生活污 水和运行周期的局限,上述现象是否为生活污水 的影响,尚难以定论,因而值得今后进一步探讨。

14 A the to the	实验	平均解析效率			
化合物冶称	次数	实验值	文献值		
正戊烷	3	93±4%			
α-蒎烯	3	95±4%	96±3%		
β- <b>蒎烯</b>	3	95±3%	94±1%		
蒈烯	4	96±4%			
α-松油烯	4	99±1%			
柠檬烯	4	99±1%	96±2%		
罗勒烯	4	89±6%			

表 4 几种碳氢化合物的解析效率

可见,采样管对各化合物的解析效率均接近 100%,其对 HCs 天然源的采样确是适用的。

#### 4 对4种采样装置的总体评价

与采样罐相比,采样管体积小、重量轻、便于 携带,适合野外大量样品采集,但采集到的样品 只能加热解析分析1次。而采样罐1次可采集较 大体积样品,能进行多次多种目的的分析。另外, 采样管的分析操作比采样罐繁琐。但总的来说, 采样管的吸附和解析效率分别是或接近100%, 和不锈钢采样罐一样,是 HCs 天然源较为理想 的采样装置。

由于小钢瓶壁吸附严重,又十分笨重;采样 袋不仅对 C<sub>6</sub>以上 HCs 有严重的壁吸附,而且其 自身还不断释放多种 HCs 化合物干扰采样测 定。故二者均不适用于 C<sub>6</sub>以上 HCs 采样。但采样 袋可用于采集和贮存 C<sub>6</sub>以下的烃类化合物。

#### 参考文献

1 Westberg H H. Atmospheric Biogenic Hydrocarbons. 1981, 2;25

(1)A<sub>1</sub>/O<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-二沉-砂滤-生物炭这一工 艺路线处理 PTA 废水技术是可行的。两级 A/O 主要作用在于降解废水中大部分有机物,其后续 设施起到进一步净化水质和缓冲作用。

(2)HRT 40h 时,进水 COD<sub>G</sub>1101mg/L,O<sub>2</sub> 段 和生物炭出水残余 COD<sub>G</sub>分别为 82mg/L 和 55mg/L,去除率分别为 92%和 95%。

(3)HRT 32h 时,进水 COD<sub>c</sub>, 1112mg/L,O₂ 段和生物炭出水残余 COD<sub>c</sub>,分别为 86mg/L 和 64mg/L,去除率达 92%和 94%。

4 结论

# Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

residence time (HRT) of 40 h with an influent having a  $COD_{ct}$  concentration of 1101 mg/L, then the second stage of the A/O system and the biological activated carbon unit had their effluents with a  $COD_{cr}$  concentration of 82 mg/L and 55 mg/L respectively, and a corresponding COD<sub>ct</sub> removal of 92% and 95%, respectively. When the pilot plant was operated at a HRT of 32 h with an influent having a  $COD_{cr}$  concentration of 1112 mg/L, the second stage of the A/O system and the biological AC unit had their effluents with a  $COD_{cr}$ concentration of 86 mg/L and 64 mg/L respectively, and a corresponding COD<sub>cr</sub> removal of 92% and 95%, respectively. Under the above conditions of operation, the second stage of the A/Osystem had a TA (total acid) removal of 93% for both cases.

Key words: A/O biofilm process, terephthalic acid wastewater, wastewater treatment, pilot plant.

Study on the Acid Hydrolysis-Anaerobic-Aerobic Fixed Biofilm System for the Treatment of Wastewater from Coking Plant. Shao Lin' guang et al. (Dept. of Environ. Eng., Wuhan College of Construction, Wuhan 430070); Chin. J. Environ. Sci., 15(6), 1994, pp. 51-53

An acid hydrolysis-anaerobic-aerobic fixed biofilm system filled with a YDT elasto-steric packing was used to treat wastewater from coking plant. The results show that when the system was operated with an influent in which the concentrations of COD and NH<sub>3</sub>- N were 1065 mg/ L and 253 mg/ L respectively, a total hydraulic residence time (HRT) of 33. 5 h, and a mixed liquor recirculating ratio of 3. 6, then there was an effluent with a COD concentration of about 180 mg/ L and a NH<sub>3</sub>- N concentration of 5 mg/L, namely that the removals of COD and NH<sub>3</sub>- N were up to 83% and 98%, respectively.

**Key words:** acid hydrolysis- anaerobic- aerobic treatment system, fixed bed biofilm, wastewater from coking plant.

Study on the Treatment of wastewater from the Production Process of Vitamin C by Using a Complex Reactor of Upflow Anaerobic Sludge Blanket-Filter. Yang Jingliang et al. (Dept. of Environ. Eng., Hebei Institute of Light and Chemical Industries, Shijiazhuang 050018): Chin. J. Environ. Sci., 15(6), 1994, pp. 54-57

A complex reactor of upflow anaerobic sludge blanket-filter (UASB + AF) with an available volume of  $6m^3$  was used to treat a highly concentrated organic wastewater from the production process of Vitamin C. During the period of its stable operation, it had a volumetric COD loading of up to

 $10-12 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , a COD removal of over 80%, and a volumetric biogas yield of over 3. 0 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup> \cdot \text{d}), as well as a high start-up speed and a stronger resistance to shock loading.

Key words: upflow anaerobic sludge blanket- filter reactor, wastewater, Vitamin C, synthetic fiber filter.

Feasibility Study on the Use of Several Devices for Sampling Natural Hydrocarbons. Bai Yuhua, Li Jinlong et al. (Dept. of Technical physics, Environ. Sci. Center, Peking University, Beijing 100871); Chin. J. Environ. Sci., 15(6), 1994, pp. 58-62

The tests were conducted on the performances of several devices such as polished canister, steel tank, sampling bag and Tenax GC stainless steel tube for sampling HCs emitted from natural sources. It was found that the polished canister is well sealed and has a less wall effect. The Tenax GC tube has excellent performances in absorption and desorption. It is insufficient for steel tank and sampling bag to sample natural HCs over  $C_6$  because of their serious wall absorption. However, the sampling bag is useful for sampling and saving HCs bellow  $C_6$ .

Key words: natural hydrocarbons, sampling devices, feasibility.

Determination of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Effluent from a Pulp Bleaching Process. Yang Chun, Yao Weixi (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); Chin. J. Environ. Sci., 15(6),1994, pp. 63-65

Trace PCBs in the effluent from a pulp bleaching process with liquid chlorine or deactivated chlorinated lime were quantitatively determined with a method in which the samples were enriched by using a resin GDX-501, then extracted, washed with a concentrated sulfuric acid, and cleaned up over a deactivated alumina-silver nitrate-silica gel column before determination using a gas chromatography with a capillary and an electron capture detector. The PCBs in the effluent were found to be at a level in the range of  $10^{-12}$ —  $10^{-9}$  and to consist of dominant PCBs substituted with less (2 or 3) chlorines.

Key words: PCBs, pulp bleaching effluents, determination.

Qualitative Determination of Organic Pollutants in Atmospheric Vapor Phase and Particulate Phase in the Urban Area of Huhhot. Feng Shen' ying et al. (Inner Mongolia Center Station of Environ. Monitoring, Huhhot 010010); Chan. J. Environ. Sci., 15(6), 1994, pp. 66-69

Full air samples were collected from the urban area