

燕山石化地区NMHC 的特征研究

邵敏 赵美萍 白郁华 李金龙 唐孝炎

(北京大学环境科学中心, 北京, 100871)

摘 要

本文采用气相色谱-质谱联用方法, 对燕山石化地区不同生产区域的大气样品, 定量地进行非甲烷碳氢化合物(NMHC)的分类测定。本方法可以鉴定 C_2-C_{11} 共六十多个色谱峰。实验表明, 燕山石化地区烷烃、烯烃和芳香烃等各类碳氢化合物均具有较高浓度, 是对NMHC有重要贡献的一个工业源。本文还参照各大气样品的不同来源, 分析了NMHC的排放特征, 从而确定了燕山石化区NMHC排放的典型物种。

关键词: 碳氢化合物, 气相色谱, 大气, 排放特征。

非甲烷碳氢化合物(NMHC)是大气中种类繁多的一类有机化合物。在大气化学的许多方面, 尤其是光化学烟雾形成和自由基化学方面有重要的作用, 而且不同的碳氢化合物作用差异较大^(1,2)。因此, 对NMHC的研究一直是大气化学的一个重要课题。

石油化工是大气中NMHC的重要人为来源⁽²⁾, 为了全面认识北京地区大气中NMHC的特征, 有必要对其重要的可能源进行详尽的研究。为此, 我们于1990年5月在燕山石化地区进行了采样分析, 试图寻找该地区大气NMHC排放的典型物种。

实 验 部 分

1. 样品采集

燕山石化公司是北京市西南郊的一个大型的NMHC的排放源。我们在该公司的污水厂、化工三厂、东方红炼油厂、润滑油罐区和轻油罐区五个区域分六个采样点进行样品的采集。采样器用容器为3.5L的内部抛光的不锈钢采样罐。这种采样罐性能优异, 对样品中的碳氢化合物没有吸附。采样前用高纯氮清洗后抽成真空, 实际采样压力为 $2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$, 采样高度为1.5m。

2. 分析测试

样品在美国 Varian-3400 型毛细管柱气相色谱仪上进行分析。色谱柱和进样器均从 $\sim 80^\circ\text{C}$ 分别程序升温至 200°C 和 225°C , 升温速率分别为 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 。检测器温度为 280°C 。载气(H_2)流速为 $5.0 \pm 0.2 \text{ ml}/\text{min}$, 燃气(H_2)流速为 $24 \pm 1 \text{ ml}/\text{min}$, 助燃气(空气)流速为 $300 \pm 15 \text{ ml}/\text{min}$, 补偿气(高纯氮)流速为 $24 \pm 1 \text{ ml}/\text{min}$ 。

GC-MS联用系统可以一次定量地鉴定大气样品中 C_2-C_{11} 的碳氢化合物六十余种, 这套系统实现了从样品进入到数据获得全过程的自动化, 每个样品的分析时间为50min, 每次进样量小于100ml, 样品峰的最低检测限为0.15ppbc.

3. 标准样品的测定

大气中的碳氢化合物种类繁多, 运用气相色谱法进行一次性分类测定, 需要解决两个主要的技术问题, 一是低碳化合物的分离效果, 另一个是高碳化合物色谱峰的拖尾^(3,4). 两个标准混合样的色谱图如图1和图2所示.

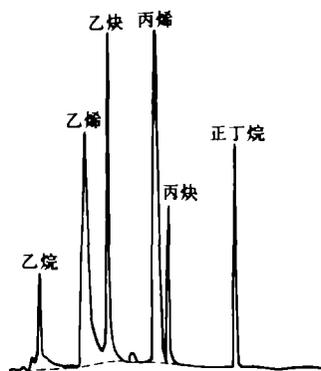


图 1 C_2-C_4 标准混合样色谱图
Fig. 1 Chromatogram of C_2-C_4 mixture

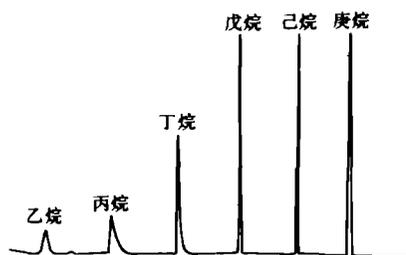


图 2 C_2-C_7 正烷烃标准混合样色谱图
Fig. 2 Chromatogram of C_2-C_7 alkane mixture

从图 1 和图 2 可以看到, 低碳的乙烯、乙炔和丙烯、丙炔均已实现了分离, 符合大气样品实测的要求。 C_2-C_7 的正烷烃峰型均很好, 没有出现拖尾现象.

结 果 与 讨 论

1. 燕山地区NMHC浓度水平

图 3 是燕山石化地区大气样品的典型色谱图.

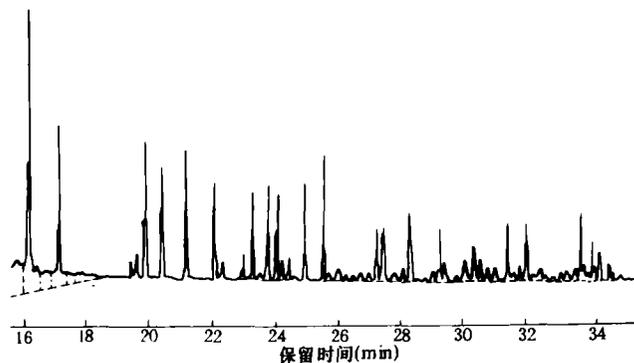


图 3 燕山石化地区大气样品典型色谱图
Fig. 3 Typical chromatogram of gas samples in Yanshan petrochemical region

采样在五个不同地区分六个采样点进行。这些采样点中大气样品的非甲烷总烃的浓度水平列于表1中。为了比较,表中还列入两个同期在交通路口上得到的非甲烷总烃浓度值。

表1 燕山石化地区NMHC的浓度水平

Table 1 The concentration levels of NMHC in Yanshan petrochemical region

采样点	NMHC浓度(ppmc)	采样点	NMHC浓度(ppmc)
污水厂地面	1.85	润滑油罐区	0.71
污水厂屋顶	1.64	轻油罐区	1.76
化工三厂	1.09	前门路口	0.80
东方红炼油厂	1.22	西单路口	2.07

从表1中可以看到,由于影响交通路口的NMHC浓度的因素较多,因而各路口NMHC浓度水平差异较大。但总的说来,燕山石化地区NMHC浓度与同期在交通路口采集到的样品浓度大致相当,这表明该地区有机物污染是相当严重的。

2. 烷烃、烯烃和芳烃分类特征

为了更详细地研究燕山石化地区NMHC的排放特征,需要对该地区不同采样点得到的样品进行更深入的讨论。

表2给出了燕山石化区大气样品部分分类测定结果,表3列出了该地区不同采样点的烷烃、烯烃和芳烃浓度之和;表中的各类化合物占各采样点样品中的非甲烷总烃的百分数见图4。

图4可以更直观地对六个采样点NMHC组成情况进行比较。从上面的表和图可以看到,润滑油罐区的NMHC水平明显低于其余各采样点,这可能是由于润滑油罐区碳氢化合物的分子量较大,其挥发程度不如小分子量的碳氢化合物,从而造成该区大气中NMHC浓度相对较小。应该看到,这类化合物在进入污水厂处理时,在沙浴池鼓泡处理的情况下能增大挥发程度,因此污水厂地面和屋顶的NMHC浓度都很高。另外还有一个现象,即污水厂的两个采样点中芳香族化合物的浓度均远高于其余各采样点,估计也是鼓泡处理的缘故。轻油罐区显著的特点是烯烃的浓度很高,而东方红炼油厂样品没有突出的特点,烷、烯、芳烃等各类物种浓度水平比较平均。该采样点引人注目的特点是乙炔浓度高达230ppbc,其中原因尚不清楚。

3. 典型排放物种分析

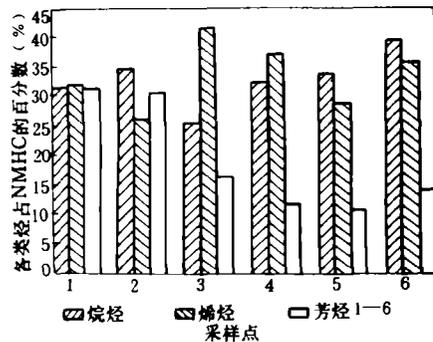


图4 燕山石化区烷烃、烯烃、芳烃直方图

1. 污水厂地面, 2. 污水厂屋顶, 3. 化工三厂, 4. 东炼厂, 5. 润滑油罐区, 6. 轻油罐区

Fig. 4 The alkane, alkene and aromatic percentages at six sites of Yanshan

表 2 燕山地区NMHC部分分类测定结果 (ppb c)
Table 2 The data of classified NMHC concentrations
in Yanshan region (ppb c)

物种	污水厂地面	污水厂屋顶	化工三厂	东方红炼油厂	润滑油灌区	轻油灌区
2-甲基丙烷	43.1	60.1	54.2	37.0	122.1	63.1
1-丁烯	18.5	8.0	15.6	0.0	12.9	16.1
正丁烷	54.5	15.2	68.9	53.4	59.5	14.2
反-2-丁烯	11.5	111.1	150.7	20.4	0.0	20.4
顺-2-丁烯	254.7	164.3	121.9	52.8	204.0	166.8
3-甲基-1-丁烯	161.4	90.4	92.0	76.1	194.2	148.7
2-甲基-丁烷	46.1	93.9	78.9	64.3	84.1	60.3
1-戊烯	25.5	33.1	37.5	25.9	66.7	27.7
反-2-戊烯	18.0	5.8	7.0	6.0	0.0	0.0
环戊烯	5.1	5.5	7.6	10.2	47.6	18.9
环戊烷	2.0	0.0	0.0	0.0	35.1	12.8
2-甲基戊烷	7.5	0.0	14.3	22.0	52.7	34.0
2-甲基-2-戊烯	6.4	0.0	0.0	0.0	27.7	16.3
正己烷	0.0	6.7	0.0	10.7	7.4	6.0
顺-2-己烯	80.2	0.0	18.3	8.6	0.0	24.0
甲基环戊烷	46.4	120.9	0.0	0.0	32.1	0.0
2,2-二甲基戊烷	0.0	14.7	13.2	15.7	0.0	21.1
甲苯环戊烯	5.0	3.9	3.6	5.1	69.7	11.9
苯	5.5	2.2	2.6	3.6	20.7	3.6
环己烷	3.8	1.6	2.4	0.0	1.6	0.0
2-甲基己烷	5.8	0.0	0.0	3.5	0.0	7.0
2,2,4-三甲基戊烷	70.5	23.1	13.1	16.3	49.8	0.0
甲基环己烷	25.1	51.6	5.6	4.9	23.7	33.5
甲苯	10.7	9.2	7.1	9.0	88.9	18.8
正庚烷	61.8	61.0	12.6	7.4	74.5	33.1
乙苯	14.1	12.6	0.0	1.7	31.1	21.0
对二甲苯	2.9	0.0	0.0	0.0	2.3	1.6
3-甲基庚烷	176.0	0.0	10.3	5.6	26.8	32.3
邻二甲苯	281.9	334.3	71.7	0.0	8.7	7.3
正辛烷	13.6	6.6	0.0	0.0	22.9	22.0
正丙苯	109.8	88.5	40.0	44.0	62.2	48.7
间甲乙苯	56.9	0.0	20.8	0.0	9.6	7.1
1,3,5-三甲基苯	6.0	0.0	3.2	3.1	0.0	13.9
邻甲乙苯	73.0	42.2	18.9	10.7	14.7	6.3
正壬烷	1.9	8.4	0.0	0.0	2.3	13.4
1,2,3-三甲基苯	4.8	2.2	3.5	5.1	2.9	2.0
C ₁₀ 芳烃	12.5	5.5	9.4	0.0	9.2	8.6
正十一烷	23.8	14.2	9.0	2.8	4.6	19.1

从各个采样点样品分类测定的结果, 可以分析各个厂区中代表性的排放物种. 化工三厂主要生产润滑油和烷基苯, 与润滑油罐区的样品比较, 最大的相同之处是这两个样品中烷烃浓度较高的物种基本相同. 它们是正丁烷、2-甲基丁烷、2-甲基戊烷和2,2-二甲基戊烷. 估计这些C₄—C₇的烷烃是润滑油挥发排放的NMHC的主要成分. 烷基苯则主要

表 3 不同采样点烷烃、烯烃和芳香烃的浓度(ppbc)

Table 3 The alkane, alkene and aromatic concentrations
at six sample sites of Yanshan

采样点	烷烃	烯烃	芳香烃	采样点	烷烃	烯烃	芳香烃
污水厂地面	581.9	586.5	578.1	东方红炼油厂	395.8	454.1	138.9
污水厂屋顶	568.4	422.1	496.7	润滑油灌区	243.6	205.1	77.2
化工三厂	277.5	454.2	177.2	轻油灌区	700.6	634.6	250.3

是正丙苯、邻二甲苯和间甲乙苯。

从图 4 中看到, 轻油罐区烯烃浓度最高, 特别是顺-2-丁烯和异戊烯的浓度均为 200 ppbc 左右, 这两个物种就占该采样点烯炔总浓度的 60% 以上, 从而整个燕山地区采样点中这两个物种的浓度均很高 (>50 ppbc)。我们认为, 顺-2-丁烯和异戊烯可能是汽油和柴油这一类轻油挥发到大气中的最主要的烯烃化合物。轻油罐区样品中甲苯的浓度很高 (88.9 ppbc), 这样的高浓度在烷基苯生产厂区并未测到, 显示甲苯是轻油挥发的重要芳香烃。

由于上述各厂的生产废水均输送到污水厂进行处理, 我们将污水厂作为燕山石化大气中 NMHC 研究的一个综合性采样点。为此, 我们在该厂的地面和屋顶采集了大气样品。结果表明, 在污水厂地面, 烷烃物种中 2-甲基丙烷、2-甲基丁烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、2,2-二甲基戊烷和正辛烷这六个物种占烷烃浓度的 50.6%; 顺-2-丁烯、异戊烯、1-戊烯这三个物种占烯烃的 75%; 正丙苯、邻二甲苯和邻甲乙苯占芳香烃的 80%; 在污水厂屋顶, 这三个百分数分别为 73%, 68% 和 93.6%。因此, 以上列出的十二种化合物加上乙炔, 是燕山石化地区排放的典型的碳氢化合物种类。

结 论

1. 燕山石化地区 NMHC 浓度水平相当高, 而且其中烷、烯、炔和芳烃各类化合物均有较高浓度, 是对北京地区大气中 NMHC 有重要贡献的一个工业源。因此, 研究该地区排放的 NMHC 的典型物种和浓度对于定量研究北京地区大气中 NMHC 的各可能源是很有意义的。

2. 从燕山石化地区浓度较高的物种中, 我们确定了烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃各类化合物中的代表性物种, 这些物种与各个厂区排放的特征物种大致相符, 说明我们确定典型排放物种的方法是可靠的。

3. 由于方法的局限, 我们选择的典型物种数目偏多, 这会给北京地区大气 NMHC 的定量研究增加难度, 我们拟在今后的工作中, 在增加样品量的基础上, 运用因子分析方法找到这一地区具有更大信息量的典型物种。

参 考 文 献

- [1] Brice K A, Derwent R G, 1978, Review Paper: Emissions Inventory for Hydrocarbons in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 12: 2045—2054
- [2] 唐孝炎, 1989. 大气环境化学. 高等教育出版社, 48—50
- [3] 杨红, 陈宗良, 1987. 毛细管气相色谱-质谱-微机联用测定大气中的碳氢化合物. 环境化学, 6 (5): 39—42
- [4] Yoko Yokouchi, Yoshinari Ambe, Tsuneaki Maeda, 1986. Automated Analysis of C₃—C₁₃ Hydrocarbons in the Atmosphere by Capillary Gas Chromatography with a Cryogenic Preconcentration. *Analytical Sciences*, 2: 571—575

1992年9月27日收到。

A STUDY OF NMHC CHARACTER IN ATMOSPHERE OF YANSHAN PETROCHEMICAL REGION

Shao Min Zhao Meiping Bai Yuhua

Li Jinlong Tang Xiaoyan

(Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

Gas samples from different sites in Yanshan petrochemical region have been quantitatively measured by gas chromatography-mass spectrometry combination. More than sixty chromatogram peaks can be identified in the range C₂—C₁₁. The results show that the alkane, alkene and aromatic hydrocarbons in Yanshan are all in high concentration. Consequently, petrochemical industry contributes greatly to atmospheric NMHC. Considering for the different sources of these samples, the emission character of atmospheric NMHC is analysed, from which the typical NMHC species in atmosphere of Yanshan is estimated.

Keywords: hydrocarbon, gas chromatography, atmosphere, emission character.