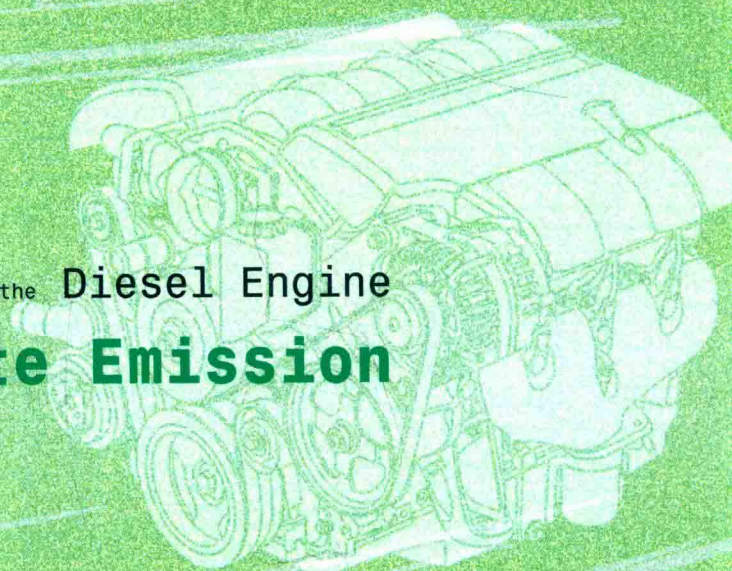


柴油机 颗粒排放基础

许广举 李铭迪 赵洋 编著

Basic Theory of the Diesel Engine
Particulate Emission



本书由国家自然科学基金项目(51506011)、江苏省自然科学基金项目(B
江苏省高校自然科学研究面上项目(15KJB470001)、苏州市应用基础研究项目(SYG201515

柴油机 颗粒排放基础

许广举 李铭迪 赵洋 编著



Basic Theory of the Diesel Engine
Particulate Emission

 江苏大学出版社
JIANGSU UNIVERSITY PRESS
镇江

图书在版编目(CIP)数据

柴油机颗粒排放基础 / 许广举, 李铭迪, 赵洋编著
— 镇江: 江苏大学出版社, 2017. 4
ISBN 978-7-5684-0452-5

I. ①柴… II. ①许… ②李… ③赵… III. ①柴油机
— 颗粒排放 — 微粒排放 IV. ①TK42

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 068362 号

柴油机颗粒排放基础

Chaiyouji Keli Paifang Jichu

编 著 / 许广举 李铭迪 赵 洋
责任编辑 / 吴蒙蒙
出版发行 / 江苏大学出版社
地 址 / 江苏省镇江市梦溪园巷 30 号(邮编: 212003)
电 话 / 0511-84446464(传真)
网 址 / <http://press.ujs.edu.cn>
排 版 / 镇江文苑制版印刷有限责任公司
印 刷 / 虎彩印艺股份有限公司
开 本 / 718 mm × 1 000 mm 1/16
印 张 / 13.25 插页 2
字 数 / 300 千字
版 次 / 2017 年 4 月第 1 版 2017 年 4 月第 1 次印刷
书 号 / ISBN 978-7-5684-0452-5
定 价 / 38.00 元

如有印装质量问题请与本社营销部联系(电话: 0511-84440882)

前 言

高效节能与绿色环保已成为先进内燃机技术发展的必然趋势,当前内燃机排放要求正向 US10、欧 V 及以上超低排放法规过渡。当今柴油机排放控制聚焦在 NO_x 和颗粒 2 种重要的排放污染物,并初步形成了 2 种典型的柴油机排放控制技术路线。在柴油机排放法规日趋严厉、颗粒排放备受关注的行业及社会背景下,可以预见,柴油机颗粒排放将面临更趋严厉的“质量与数量”双重减排挑战。

近年来,国内内燃机学科有关高校、科研院所及企业研发机构,围绕柴油机颗粒的形成机制、排放规律、控制技术 etc 开展大量的研究,取得了诸多成果,但缺乏系统阐述柴油机颗粒排放的理论、方法、技术的专业书籍。

自 2007 年以来,作者及团队对颗粒前驱体、含氧燃料颗粒、EGR 氛围下颗粒排放动力学等内容开展了系统性研究。特别在非常规排放测试、化学反应动力学机理、颗粒氧化动力学、燃烧中间产物测试、颗粒形态结构表征等方面,积累了一定的研究基础和特色经验。

作者根据多年来在本领域课程教学、科学研究、技术服务过程中的经验和体会完成了本书,期望为动力机械及工程、车辆工程及汽车类专业的本科生,特别是研究生提供一本理论体系较为完整的柴油机颗粒排放领域的专业教材,尤其在同步辐射试验、X 射线小角散射试验、非常规测试方法、颗粒形态特征研究、颗粒微观力学行为研究等方面,为相关研究人员提供较为成熟的经验借鉴。

本书参考了大量的国内外文献资料,在此向所参考文献的作者致以诚挚的谢意。

由于本书涉及面较广,涉及的研究方法、方案、理论等日新月异,加之作者水平有限,书中难免存在不妥之处,敬请读者批评指正。

编 著 者

2017 年 1 月于常熟



目 录

第 1 章 绪 论	(001)
第 2 章 柴油机非常规排放污染物	(005)
2.1 分类、属性与危害	(005)
2.2 测量方法	(009)
2.3 非常规污染物排放规律	(031)
2.4 本章小结	(041)
第 3 章 颗粒成核与生长过程	(043)
3.1 前驱体芳香烃形成机理	(043)
3.2 颗粒成核过程	(051)
3.3 颗粒冷凝/凝并/团聚生长过程	(055)
3.4 颗粒状态特征的表征及研究方法	(057)
3.5 本章小结	(062)
第 4 章 燃烧中间及最终产物	(063)
4.1 同步辐射试验装置及方案	(063)
4.2 燃烧产物的确定	(067)
4.3 最终燃烧产物变化规律	(072)
4.4 中间燃烧产物测量结果	(078)
4.5 燃烧产物数值模拟	(081)
4.6 本章小结	(085)



第 5 章 颗粒氧化特性	(087)
5.1 试验设备及方案	(087)
5.2 不同燃料颗粒氧化特性对比	(089)
5.3 颗粒燃烧动力学分析	(096)
5.4 燃烧过程与颗粒氧化特性	(097)
5.5 本章小结	(099)
第 6 章 颗粒结构特征	(100)
6.1 试验方案及设备	(100)
6.2 颗粒结构特征的表征	(102)
6.3 含氧燃料燃烧颗粒微观结构	(107)
6.4 颗粒的小角 X 射线散射研究	(113)
6.5 本章小结	(119)
第 7 章 颗粒碰撞凝并过程	(121)
7.1 颗粒碰撞凝并理论基础	(121)
7.2 碰撞凝并过程的物理模型	(125)
7.3 模型参数设置与验证	(128)
7.4 结果分析与讨论	(129)
7.5 本章小结	(136)
第 8 章 颗粒官能团氧化活性	(138)
8.1 颗粒官能团与氧化活性	(138)
8.2 试验设备与方案	(141)
8.3 EGR 对颗粒中官能团的影响	(144)
8.4 EGR 对颗粒氧化活性的影响	(150)
8.5 颗粒氧化活性与碳官能团的关系	(163)
8.6 本章小结	(164)



第 9 章 颗粒微观物理特性.....	(165)
9.1 柴油机颗粒的微观物理特性	(165)
9.2 试验设备与方案	(168)
9.3 颗粒的石墨化程度分析	(171)
9.4 颗粒的微观形貌与结构分析	(173)
9.5 基本碳粒子的微观形貌与结构分析	(185)
9.6 本章小结	(195)
参考文献.....	(197)



第1章 绪论

2013年4月,国家自然科学基金委员会举办了主题为“先进发动机燃烧关键基础科学问题”的第92期双清论坛,明确提出,“颗粒排放仍是内燃机燃烧学研究的难点,机油颗粒物生成几乎是空白,发动机以重量计的颗粒排放限值仍进一步加严,同时对发动机颗粒排放颗粒数量进行限制,需要加强对碳烟前驱体化学动力学、碳烟前驱物与碳烟生长过程的物理化学机理、碳烟结构和氧化机理等方面的研究,并开展内燃机机油颗粒物生成机理的研究”。

2014年,我国内燃机产量约7900万台,其中,工程机械用柴油机和农业机械用柴油机约占内燃机总产量的41%,非道路柴油机已成为我国最大的石油消耗用户群和排放污染源之一。2016年1月1日起,我国正式施行新的《中华人民共和国大气污染防治法》,推行区域大气污染联合防治,重点对颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机物、氨等大气污染物和温室气体实施协同控制。需要特别关注的是,该法案第十三条、第五十条、第五十一条等共计16次提及非道路移动机械排放控制问题。按照《重点区域大气污染防治“十二五”规划》要求,到2017年,全国地级及以上城市微纳米级颗粒浓度比2012年下降10%以上,京津冀、长三角、珠三角等区域微纳米级颗粒浓度分别下降25%、20%、15%左右。治理雾霾天气,净化大气质量,除应重点控制工业和燃煤过程,注重燃烧过程的脱硫、脱硝和除尘,继续关注汽车尾气中颗粒物的排放外,更应高度重视我国量大面广的柴油机微纳米级颗粒排放控制问题。根据环境保护部发布的《2012年中国机动车污染防治年报》,2011年,全国机动车排放污染物4607.9万t,比2010年增加3.5%,其中氮氧化物(NO_x)637.5万t,颗粒物(PM)62.1万t,碳氢化合物(HC)441.2万t,一氧化碳(CO)3467.1万t。汽车尾气已成为城市大气污染的主要贡献者,其排放的 NO_x 和PM超过90%,HC和CO超过70%。颗粒物污染是我国最主要的大气污染之一,1996年我国已将 PM_{10} 纳入空气质



量监测体系。近年来,大气中小粒径颗粒($\text{PM}_{2.5}$,直径 $<2.5\text{ }\mu\text{m}$)浓度的增加,造成能见度降低,灰霾天气频繁出现,引起了广泛关注。 $\text{PM}_{2.5}$ 的来源主要有2个方面:一是燃煤、机动车、扬尘、生物质燃烧排放的细颗粒物;二是空气中的二氧化硫、氮氧化物和挥发性有机物等气态污染物经过化学反应生成的二次细颗粒物。机动车尾气排放是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要来源,一方面,机动车直接排放 $\text{PM}_{2.5}$,另一方面,尾气中的氮氧化物和碳氢化合物经过化学反应生成 $\text{PM}_{2.5}$ 。图1.1给出了各类型汽车PM排放量的分担率,可以看出,燃用柴油为主的重型载货汽车是PM排放的主要贡献者。

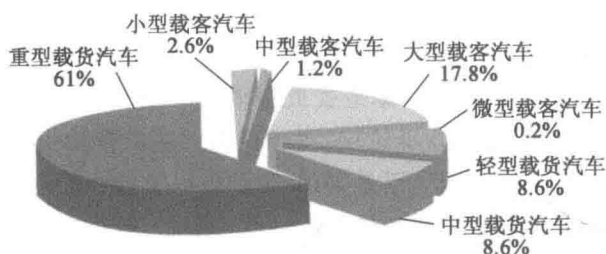


图 1.1 各类型汽车颗粒物(PM)排放量的分担率

我国将于2018年1月1日起实施《轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第五阶段)》(简称“国V标准”)。与国IV标准相比,国V标准中的 NO_x 排放限值严格了25%~28%、颗粒物质量排放限值严格了82%,除此之外,还增加了新指标颗粒物粒子数量(Particle numbers, PN)的限值。与欧V标准相比,欧洲轻型柴油车欧VI标准规定 NO_x 排放进一步降低55.6%,PN限值为 $6.0\times 10^{11}\text{ km}^{-1}$,柴油机颗粒物排放控制面临“质量”与“数量”的双重考验。柴油机排出的颗粒中,粒径在 $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 之间的微纳米级颗粒占颗粒总数量排放的90%以上,对PN起主导作用。微纳米级颗粒进入大气后悬浮于空气中,吸入人体肺部后在体内沉积,特别是颗粒表面吸附了具有致癌、致畸、致突变的多环芳香烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)及醛酮类等有害物质,对人类健康造成各种危害,颗粒与其他空气污染物发生物理化学反应,还会造成二次污染。因此,微纳米级颗粒的生成、演化、后期氧化特性及机理仍是柴油机排放控制的热点问题。

高效节能与绿色环保已成为先进内燃机技术发展的必然趋势,当前内燃机排放要求正向US10、欧V及以上超低排放法规过渡,而对于油耗(CO_2 排放)的控制标准更是不断苛刻。为满足“高效节能与超低排放”的渴求,微纳米级颗粒“质量与数量”双重减排目标要求更趋严厉。在常规测试条件下,柴油机微纳米



级颗粒的形成机理、演化过程和排放特征等科学问题,业界已经得到了较为一致的结论。然而,随着大量先进排放控制技术运用,不可避免地使得内燃机需要面对润滑条件恶化、交变高低温、高压和高冲击负荷等严酷的工况条件,在此背景下,深度冷热冲击试验、环境适应性试验等一系列新的测试方法和规范,更能准确反映柴油机极端服役工况条件下的性能,有助于科学评价柴油机各种零部件的摩擦磨损情况,测试结果对于柴油机排放性能的改进优化更具指导意义。

我国对柴油机排放的控制起步晚、研究少,特别在微纳米级颗粒排放研究方面是薄弱环节。柴油机长期工作在城市建筑工地、施工人员密集的工程隧道或流经城市的各类运载船舶上,与城市环境污染密切相关,但这一领域长期未受到重视。因此,有必要针对柴油机的实际运行工况特点,尤其是极端服役工况条件下,系统研究柴油机的微纳米级颗粒形成机理、演化历程、质量数量排放特征及控制措施等科学问题。国际上各个国家都将颗粒物作为大气环境污染和控制研究的重点,美国、欧洲、日本、澳大利亚等都长期支持相关的研究工作,具有代表性的有:美国 NSF“移动源和固定源矿物燃料燃烧产生的微纳米级颗粒分子结构和微观结构研究”,欧盟“欧洲协作颗粒物排放清单研究计划(CEPMEIP)”,日本文部省“PM_{2.5}和柴油机颗粒物研究计划”等。国内“973”研究计划先后 3 次资助可吸入颗粒物形成与控制的基础研究项目。上述工作有力推动了颗粒排放控制理论研究的进步与内燃机超低排放技术手段的升级,但尚存在两大关键科学问题有待攻克:

(1) 燃油品质制约排放升级。燃油品质包括密度、黏度、蒸馏特性等物理性质参数,以及含硫量、十六烷值、HC 结构等化学性质参数,燃油品质直接影响柴油的燃烧特性和排放水平。2014 年 10 月 1 日起,我国《非道路移动机械用柴油机排气污染物排放限值及测量方法(中国第三、四阶段)》(GB 20891—2014)正式实施,标准规定,从国Ⅲ标准到国Ⅳ标准,主要降低颗粒物(PM),根据发动机功率段不同,颗粒物降低幅度为 50%~94%。油品方面,第三阶段排放标准基准燃油硫含量要求在 350×10^{-6} 以下,第四阶段基准燃油硫含量要求在 10×10^{-6} 以下。目前我国的柴油供应体系主要由中石化、中石油、中海油及民营炼油企业组成,受到油源供应、技术工艺、价格因素等多条件制约,国内市售柴油的品质参差不齐,燃油品质差异对我国柴油机产品排放控制具有重要影响。

(2) 润滑油颗粒物日益受到关注。柴油机使用过程经常存在交变高低温、高压和高冲击负荷等极端苛刻的服役工况,润滑条件较为恶劣。润滑油一般由 16~40 个碳原子组成,是柴油机排放的颗粒物中可溶性有机成分(SOF)生成的重要来源,由于活塞环密封不严、曲轴箱强制通风等原因,柴油机中、低负



荷运行时,部分润滑油蒸汽以未燃碳氢化合物的形式冷凝吸附在颗粒周围,形成可溶性有机成分;柴油机高速、高负荷运行时,润滑油消耗量较大,易富燃生成干碳烟,同时,未燃润滑油对颗粒物 SOF 的贡献度增加。将于 2018 年 1 月 1 日实施的国 V 标准对润滑油基础油提出更高指标的要求,更高级别的合成润滑油将取代目前主流的矿物润滑油,大幅度降低润滑油的硫含量,确保实现更低的颗粒物排放。



第2章 柴油机非常规排放污染物

柴油与生物柴油在柴油机内的燃烧均属于富氧燃烧,由于燃料和空气混合不均匀,燃料的氧化反应不完全,在缸内局部缺氧和低温区域易产生一氧化碳和未燃 HC,缸内高温、富氧区域主要产生氮氧化物,颗粒物排放主要包括碳烟(Soot)、可溶性有机物(SOF)和硫酸盐。柴油机燃烧排气中不仅有 HC、CO、NO_x、碳烟等常规污染物,也包括燃烧过程中产生的中间产物,这些中间产物多为常规污染物的前躯体物质,统称为非常规污染物,主要包括羰基类、单环芳香烃(Monó aromatic hydrocarbons, MAHs)、多环芳香烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)和金属粒子等。

非常规污染物在柴油机排气中所占的比重较小,但对人体危害较为突出。这些非常规中间产物与 HC、CO、NO_x、PM 等常规污染物的生成有密切关系。目前各国汽车排放法规中均未对这类物质的排放限值进行相关的规定,研究非常规污染物的种类、测量方法、生成机理、排放规律及其控制策略,具有创新性和重要价值。

2.1 分类、属性与危害

2.1.1 种类

柴油机排放的非常规污染物主要包括羰基类、单环芳香烃类、多环芳香烃类、金属粒子。其中,羰基类、单环芳香烃类和多环芳香烃类在燃烧废气中以气态的形式存在,属于气体污染物;金属粒子属于固体污染物。表 2.1 为柴油机非常规污染物的种类。



表 2.1 非常规污染物的种类

类别		主要物质
羰基类		甲醛、乙醛、丙醛、丁烯醛、丙烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、己醛、二甲基苯甲醛、丙酮、丁酮
芳香 烃类	单环	苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯、三甲基苯
	多环	萘、蒽烯、蒽、芴、蒽、菲、荧蒽、芘、蒽、硝基多环芳香烃
金属粒子		镉、铅、钠、镍、铁、铬、锌镍合金、镁

2.1.2 理化属性

羰基类物质包括醛、酮 2 类化合物,主要有甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、丙酮、丁酮等,由碳、氢、氧 3 种元素组成,属于挥发性有机化合物。羰基类污染物是燃烧过程中生成的中间氧化产物。随着我国汽车保有量的增加,汽车尾气中的羰基类污染物已经成为大气中羰基类污染物的主要来源。表 2.2 为羰基类物质的属性。

表 2.2 羰基类物质的属性

名称	化学符号	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
甲醛	HCHO	-92.0	-9.5	0.815
乙醛	CH_3CHO	-123.5	20.2	0.710
丙醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	-81.0	48.0	0.807
2-丁烯醛	$\text{CH}_3\text{CHCHCHO}$	-76.0	104.0	0.850
丁醛	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	-100.0	75.7	0.800
苯甲醛	$\text{C}_7\text{H}_6\text{OC}_6\text{H}_5\text{CHO}$	-26.0	179.0	1.040
丙烯醛	CH_2CHCHO	-87.7	52.5	0.840
丙酮	CH_3COCH_3	-94.6	56.5	0.800
2-丁酮	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	-85.9	79.6	0.810
2-戊酮	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-77.5	102.3	0.810
2,3-丁二酮	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	-4~-3	88.0	0.990

芳香烃类物质主要来自燃料的不完全燃烧,芳香烃与碳烟的形成过程密切相关,属于碳烟的前躯体物质,芳香烃成分较为复杂,根据结构的不同,可以分为单环芳香烃和多环芳香烃 2 种。

单环芳香烃是指含有 1 个苯环的芳香烃,主要包括苯系物和苯的多元取代物。苯系物包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯等,苯的多元取代物包括 1-乙基-2-甲基



苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯和 2-乙烯基-1,4-二甲基苯等。表 2.3 为单环芳香烃的属性。

表 2.3 单环芳香烃的属性

名称	化学符号	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
苯	C_6H_6	5.5	80.1	0.879
甲苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-95.0	110.8	0.866
乙苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	-94.9	136.2	0.870
邻二甲苯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	-25.0	144.0	0.897
间二甲苯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	-47.4	139.3	0.867
对二甲苯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	13.2	138.5	0.861

多环芳香烃是指分子中含有 2 个或 2 个以上苯环结构的化合物。主要包括以下 16 种物质:萘(Nap)、茚烯(AcPy)、茚(Acp)、芴(Flu)、蒽(Ant)、菲(PA)、荧蒽(FL)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、䓞(CHR)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茛苳苯[1,2,3-cd]芘(IND)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[g,h,i]北(BghiP)。表 2.4 为多环芳香烃的属性。

表 2.4 多环芳香烃的属性

名称	化学符号	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
萘	C_{10}H_8	80.1	217.9	1.160
茚烯	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	95.0	277.5	1.020
芴	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	118.0	295.0	1.203
菲	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	100.35	340.0	1.060
蒽	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	217.0	345.0	1.240
芘	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	150.0	393.5	1.270

柴油机排气中的微粒主要由碳烟、可溶性有机物和金属粒子等组成。金属粒子在微粒表面呈非均相分布,占微粒总质量的 6%~10%,金属粒子包括镉、铅、钠、镍、铁、铬、锌、镍合金、镁等物质,金属粒子一部分来源于燃料、润滑油中的添加剂,另一部分来自气缸表面的金属磨损。表 2.5 为柴油机排气中金属粒子的属性。



表 2.5 金属粒子的属性

名称	符号	熔点/℃	沸点/℃	密度/(g · cm ⁻³)
镉	Cd	320.9	765	8.640
铅	Pb	327.0	1 620	11.340
钠	Na	97.8	892	0.970
镍	Ni	1 453.0	2 732	8.900
铬	Cr	1 890.0	2 480	6.920
镁	Mg	651.0	1 107	1.740

2.1.3 危害

羰基类化合物对人体呼吸道有刺激作用,可致呼吸道炎症、神经系统功能障碍等疾病,具有较高的化学活性和遗传毒性,易引起 DNA 链间交联、DNA 断裂等,短时间吸入羰基类化合物会对眼睛、皮肤及鼻腔黏膜产生刺激性的伤害,人体长时间处在具有低浓度羰基化合物的环境中,会对身体组织器官产生致毒性及致突变性,产生慢性危害。

羰基化合物的毒性较大,对人体的呼吸系统、神经系统、免疫系统等都有一定的毒害,并能与大气中的 OH 自由基作用产生光化学烟雾,故已经引起了许多国家环保部门的重视。在我国有毒化学品控制名单上甲醛高居第 2 位,美国颁布的《新清洁空气法》中将 9 种醛和酮列为重点控制的污染物,日本和欧洲许多国家已将一些醛和酮类列进重点污染物名单中,甲醛被世界卫生组织确定为致癌、致畸的强致突变物质。表 2.6 为羰基类化合物的种类与危害。

表 2.6 羰基类化合物的种类与危害

种类	危害	三致效应	职业接触限值/(mg · m ⁻³)
甲醛	呼吸器官	致癌	1.2
乙醛	眼睛、皮肤	致癌	180
丙醛	中等毒性	—	—
丁醛	呼吸道黏膜	—	—
2-丁烯醛	黏膜组织	—	—
苯甲醛	呼吸道黏膜	—	—
丙烯醛	极毒气体	—	0.69
丙酮	麻醉中枢神经	—	1 780
丁酮	麻醉中枢神经	—	—

注:职业接触限值按照时间加权平均值计。



芳香烃类污染物是最早被认识的化学致癌物,也是迄今为止数量最多的一类致癌物。苯可以导致人体的血白细胞、血小板和红细胞数量减少,多环芳香烃对人体具有致癌与致突变性,我国《大气污染物综合排放标准》规定了包括苯、甲苯、二甲苯等多种芳香烃类污染物的排放限值,见表2.7。

表2.7 我国芳香烃污染物的排放限值

种类	最高允许排放浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	监控浓度限值/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
苯	17	0.5
甲苯	60	3.0
二甲苯	90	1.5
苯并芘	0.50×10^{-3}	0.01×10^{-3}

注:无组织排放监控点为周界外浓度最高点。

微粒中金属元素的含量远高于人体内的含量,对人类健康和环境有很大的危害。金属粒子经过呼吸系统进入人体后,长期沉积在体内,导致中毒或致癌。此外,这些金属粒子还会造成柴油机的后处理系统堵塞。

2.2 测量方法

柴油机的非常规污染物除了少量的固态物质外,大多为强挥发性气态物质,常用的采样方法有吸附管吸附、采样袋、采样罐收集等,样品的定性、定量分析主要是采用气相色谱分析、色谱-质谱联用分析的方法。

2.2.1 碳基类

1. 采样与分析方法

(1) 采样方法

大气环境中碳基类污染物的样品采集方法主要有直接采样法、液体吸收法、固体吸附法、冷阱采样法和衍生化采样法等。碳基化合物的采样方法直接决定测量结果的准确度。

直接采样法:一般采用内衬聚四氟乙烯的采样袋进行直接采样,但这种采样袋对被测样品的吸附性较弱,采集到的碳基化合物保存时间较短,因此只适用于高浓度碳基化合物污染的大气环境。

液体吸收法:采用3-甲基-2-苯并噻唑酮、草酸二酞脱、亚硫酸氢钠、变色酸等作为吸收液,待测气体按照一定的流量通过吸收液,碳基类化合物在吸收液中



发生化学反应并富集。采样时羰基类化合物的现场浓度和气体流量会影响采样效率。

固体吸附法:采用活性炭、硅胶、多孔性有机聚合物等固体吸附剂,对羰基类化合物进行富集。固体吸附剂的极性对采集效率有很大影响,非极性吸附剂对极性羰基物的采样效率较低。

冷阱采样法:待测气体通过固定在冷阱中的玻璃管,羰基物冷却凝固留在冷阱中,该方法可以有效地消除本底误差,具有较高的采样效率。

衍生化采样法:基于羰基类化合物与2,4-二硝基苯肼在酸性介质中发生高度特异化学反应生成衍生物腙的特性。衍生化采样法不受物质状态和沸点的影响,具有灵敏度高、选择性强、重现性好的特点,可以满足柴油机排气中羰基类物质的快速、准确采样。

(2) 分析方法

羰基类化合物的分析方法主要有光谱分析法、比色法、激光诱导荧光法、化学分析法、色谱法等。

光谱分析法:利用光线在大气传输时不同气体分子在不同波段的差分吸收特征来进行检测,测量甲醛浓度时,光线通过望远镜进入接收装置,经多次反射后到达检测器,通过与甲醛标准气体光谱的比较,计算甲醛的含量。该方法具有较高的灵敏度,但操作不方便,实际测量中使用较少。

比色法:利用甲醛和变色酸在酸性条件下反应生成紫色化合物,通过与标准比色卡进行比对确定甲醛含量。该方法操作简便易行,但大气中的SO₂、氰化物和羟胺会产生干扰,灵敏度不高,检出限较低。

激光诱导荧光法:采用激光器发射激光(320~345 nm)照射甲醛,通过产生的荧光进行检测,甲醛与衍生剂反应生成荧光物质,通过荧光物的浓度来计算甲醛的浓度。该方法的检出限较低,实际应用不多。

电化学分析法:利用格氏试剂与甲醛反应生成甲醛腙复合物,通过电流计进行测定,也可以使用亚硫酸钠溶液吸收甲醛,形成羟甲基硫酸盐复合物,经离子排阻-离子交换色谱分离,最后用脉冲电流检测器检测。该方法操作复杂,检测精度不高。

色谱法:采用气相色谱仪或高效液相色谱仪(HPLC)对样品进行测定,根据分离图谱上波形的持续时间、波峰高度、面积与标准物质信息比较,确定样品中的羰基物的类别和含量。采用色谱法分析具有样品用量少,对高沸点、强极性的羰基化合物具有较高的测量精度。

综上所述,通过衍生化法采集柴油机燃烧生物柴油的羰基物,运用高效液相