文章编号:1674-7070(2010)02-0138-05

柴油发动机颗粒排放物分析及来源解析

陈敏东[1] 李芳[1] 李红双[1] 张海鸥[1] 张爱民[2]

摘要

针对上海柴油机股份有限公司生产的各类型柴油机,按十三工况法采集颗粒物样品.采用离子色谱法对10种常规无机离子(Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、NH_4^+、SO_4^{2-}、NO_2^-、NO_3^-、F^-、Cl^-)的含量进行了检测.检测结果表明,硫酸根离子的质量分数普遍偏高,为9.252%~13.989%.N系阴离子的排放变化趋势与气体污染物NO_x的比排放趋势基本相同.利用气质联用中的全扫描方式分别检测了柴油机排气微粒SOF(Soluble Organic Fraction)组分,对照柴油组分分析了颗粒物组分的来源.柴油机排气颗粒物中SOF的最大组分为烷烃,质量分数为60.5%且大部分为直链烷烃;其次是酚类、酯类、醇类及其衍生物,质量分数为25.2%,此外还有部分芳香烃,质量分数为14.3%,主要为萘族和菲族芳香烃,来源于未燃柴油.

关键词

柴油机;颗粒物;气质联用;SOF;离子色谱

中图分类号 X511

文献标志码 A

0 引言

Introduction

随着城市化的快速推进和人民生活水平的不断提高,中国的机动车保有量出现了迅速的增长.近20 a来,中国机动车保有量平均年增长率达8.7%,已从1985年的321万辆增长到2009年的约1.8亿辆[1-2].由于使用集中、数量庞大,机动车的有害排放物对环境造成的危害十分严重.在中国的很多大城市,机动车污染正成为影响空气质量的主要原因之一,其中一些城市的大气污染已逐渐由煤烟型转向汽车尾气污染型,或具有二者综合的污染特征.有报道指出[3],与过去相比,近年来机动车排放对大气污染的贡献率显著增加,其中柴油机排放的污染物有害成分主要包括氮氧化物(NO_x)和排气微粒(PM)(与汽油机相比,柴油机的颗粒量要高出30~100倍)[4],因此颗粒物是柴油机排放污染物的研究重点.柴油机颗粒排放物是一个复杂的、动态的组成,它由碳烟和来源于未燃燃料的可溶性有机组分、燃料中的硫燃烧后生成的硫酸盐、机油中的灰分以及添加剂等组成,各成分在微粒中所占的比例会随着发动机的工况特征、技术水平和燃油品质等因素的不同而发生变化[5].本文采用在实验室内利用发动机台架测量发动机排放物的方法,收集排放颗粒物,在实验室通过无机和有机分析,以期找到颗粒物排放的规律,为柴油发动机设计改进和污染物排放的减少提供数据参考.

1 实验部分

Experimental section

1.1 样品采集及前处理

实验用润滑油和柴油均由上海炼油厂生产,润滑油规格为15E/40CF-4,柴油为0号发动机检测用标准轻柴油,它是用直馏柴油馏份和催化裂化柴油馏份调配精制而成,与欧共体标准柴油Reference Fuel CEC RF-03-A-84相当.柴油机台架实验步骤严格按照GB17691—2005[6]中的十三工况法进行,微粒取样采用分流式定容取样系统.

将样品和空白滤纸(用于对照)用玻璃纤维滤膜包好放入150 mL索式提取器,用75 mL二氯甲烷(色谱纯)在48 ℃下恒温水浴萃取14 h后,将萃取液KD浓缩(Kuderna-Danish蒸发浓缩装置简称KD浓缩器)至10 mL左右(温度50 ℃),然后氮吹定容至1 mL,转移至分析

收稿日期 2010-02-15

资助项目 江苏省"六大人才高峰"项目;江苏省"青蓝工程"项目

作者简介

陈敏东,男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为大气化学、环境友好材料的制备及其应用. chenmd@nuist.edu.cn

1 南京信息工程大学 环境科学与工程学院,南京,210044

2 上海柴油机厂 动力工程研究院,上海,200438

瓶内冷冻保存待分析(有机物分析)用.

用移液管将 3 mL 柴油样品加入用二氯甲烷润湿经活化的氧化铝层析柱,以 100 mL 20%(体积分数)正已烷加 80%(体积分数)二氯甲烷混合液洗脱,取洗脱液浓缩后备用.

将烘干的样品剪碎放入塑料瓶,精确加入50 mL(移液管)超纯水后振荡均匀,放入超声清洗器超声萃取 30 min. 超声波萃取完毕后,将塑料瓶取出后静置,取上层清液稀释后,用注射式一次性过滤器过滤 2 遍得到待分析液体(用于无机离子分析).

1.2 仪器条件

仪器:ICS-2000 离子色谱仪、气质联用仪(Agilent 6890GC-5975MSD).

试剂:氢氧化钾、甲磺酸(美国戴安公司生产).

标准物质:安捷伦公司生产的 SO_4^{2-}、NO_2^-、NO_3^-、F^-、Cl^- 混合标样;配制混合标样所用水为超纯水.

离子色谱柱:阳离子为 IonpacCG(5 mm × 50 mm)保护柱,IonpacCS(5 mm × 250 mm)分离柱;阴离子为 IonPacA Ⅱ-HC(4 mm × 50 mm)保护柱,IonPacA Ⅱ-HC(4 mm × 250 mm)分离柱. 抑制器电流:阴离子为 75 mA;阳离子 94 mA. 淋洗液:阴离子为 30 mmol/L 氢氧化钾溶液;阳离子为 32 mmol/L 甲磺酸溶液. 流速:1 mL/min. 检测器:电导检测器. 抑制器:阴离子 ASRS-4 mm;阳离子 CSRs-4 mm. 柱温,电导池温度:阳离子 40 ℃,阴离子 30 ℃.

气质联用仪的色谱柱为 AgilentHP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloam(30 m × 250 μm × 0.25 μm)毛细管柱. 进样方式:自动进样 1 μL;汽化室温度:250 ℃;程序升温:初始温度 60 ℃,保留 3 min,以 4 ℃/min 升至 160 ℃保留 2 min,再以 5 ℃/min 升至 200 ℃,再以 4 ℃/min 升至 300 ℃;载气:高纯氦气;扫描方式:全扫描,质量数 50 ~ 550;溶剂延迟:5 min;EI 离子源温度 230 ℃,四级杆 150 ℃;质谱调谐标准物质:全氟三丁胺(PFTBA);质谱检索谱库:NIST05(美国国家标准局).

1.3 实验过程

标准溶液的配制

阳离子:称取已在 120 ℃下干燥 2 h 的氯化钠(NaCl)2.542 g,氯化钾(KCl)1.908 g,无水氧化钙($CaCl_2$)2.770 g,硫酸镁($MgSO_4$)4.953 g,称取氯化铵(NH_4Cl)2.967 g,分别溶解后移入 1 L 容量瓶中定容至刻度线,所得混合标样质量分数为 1.0×10^{-3}. 分别取上述一定量的标准储备液放入容量瓶中用超纯水稀释定容,配制 5 个浓度的混合标准溶液作标准曲线. 质量浓度依次为 0.1 mg/L, 1.0 mg/L, 3.0 mg/L, 5.0 mg/L, 10 mg/L.

阴离子:将购得的 F^-、Cl^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、NO_3^- 混合标样转移到聚乙烯塑料瓶中,分别取一定量的标准液放入容量瓶中用超纯水稀释定容,配制 5 个浓度的混合标准溶液作标准曲线. 质量浓度依次为 0.05 mg/L, 1.0 mg/L, 2.0 mg/L, 5.0 mg/L, 10 mg/L.

将上述前处理所得滤液用蒸馏水稀释,采用美国戴安离子色谱仪进行定量检测,进样量 25 μL. 标准曲线的线性回归方程相关系数 $r > 0.999$,离子浓度和峰面积之间有良好的线性关系.

2 结果与讨论

Result and discussion

扣除空白对照样品 A0 的无机离子含量背景后得知排气颗粒中不含镁离子、氟离子和氯离子. 15 个样品中各种阴阳离子的含量见表 1、2.

表 1 各个样品中阳离子的质量分数

Table 1 Mass concentration of cationic in samples %

样品	发动机型号	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}
A1	SC8DK280Q3	2.384	3.089	1.589	2.078
A2	SC8DK280Q3	2.965	1.678	1.621	1.986
A3	SC8DK280Q3	3.881	3.405	1.844	3.611
A4	SC8DK280Q4	1.973	1.082	0.823	0.945
A5	SC8DK280Q4	2.253	3.343	1.082	1.374
A6	SC8DK280Q4	3.198	1.608	1.361	1.284
A7	SC11CB320G2	4.684	5.315	2.622	3.575
A8	SC11CB320G2	2.888	1.902	1.400	1.579
A9	SC11CB320G2	2.679	1.471	1.716	1.655
A10	SC11CB320G2	3.341	2.854	2.545	1.798
A11	SC11CB320G2	1.932	3.919	1.729	2.236
A12	SC11CB320G2	3.152	2.244	1.097	1.526
A13	SC11CB320G2	4.750	2.768	2.487	2.743
A14	SC11CB320G2	2.421	1.799	2.063	2.584
A15	SC11CB220G	3.894	2.134	1.933	1.176

由表 1 的结果得知,柴油机排气微粒样品中钠离子和铵根离子的质量分数较高,平均值分别为 3.093%、2.507%,钙离子和钾离子的质量分数较低,平均值为 2.010%、1.727%. 各样品的阳离子含量随发动机型号的改变无显著变化.

表 2　各个样品中阴离子的质量分数

Table 2　Mass concentration of anion in samples　%

样品	发动机型号	SO_4^{2-}	NO_2^-	NO_3^-	N 系阴离子
A1	SC8DK280Q3	12.548	0.832	0.631	1.462
A2	SC8DK280Q3	12.440	0.770	0.593	1.364
A3	SC8DK280Q3	12.782	0.798	0.620	1.418
A4	SC8DK280Q4	11.847	0.842	0.466	1.308
A5	SC8DK280Q4	13.679	0.923	0.454	1.377
A6	SC8DK280Q4	13.820	0.815	0.723	1.538
A7	SC11CB320G2	12.287	0.841	0.808	1.649
A8	SC11CB320G2	10.129	0.991	0.416	1.407
A9	SC11CB320G2	11.816	0.715	0.880	1.595
A10	SC11CB320G2	12.633	0.753	0.641	1.394
A11	SC11CB320G2	13.989	0.988	0.661	1.649
A12	SC11CB320G2	12.852	0.830	0.622	1.617
A13	SC11CB320G2	12.538	0.988	0.639	1.627
A14	SC11CB320G2	9.252	0.862	0.798	1.660
A15	SC11CB220G	13.590	0.722	0.793	1.515

由表 2 可知,15 个样品的硫酸根的质量分数均较高,最大值是 A11 样品,达 13.989%,最低值为 A14 样品 9.252%. 造成这一结果的主要原因是所用燃油的含硫量偏高. 台架试验所用柴油为上炼 0#轻柴油,其含硫量实测为 1.12×10^{-3}(质量分数),然而要满足国三排放限值的要求,柴油含硫的质量分数要低于 0.35×10^{-3},显然目前提供的燃油并没有达到国家排放标准的要求. 据了解,目前市场上销售的车用燃油品质不能完全满足排放要求,导致满足排放法规的在用车排放水平严重下降. 以 0 号柴油为例,目前全国大部分地区的市售柴油硫的质量分数为 1.50×10^{-3}.

2.1　有机组分测定结果分析

取预处理后的有机萃取液进样分析,实验所分析的 15 个样品总离子流图在此不一一列出,选取其中一个样品的总离子流色谱图(图 1).

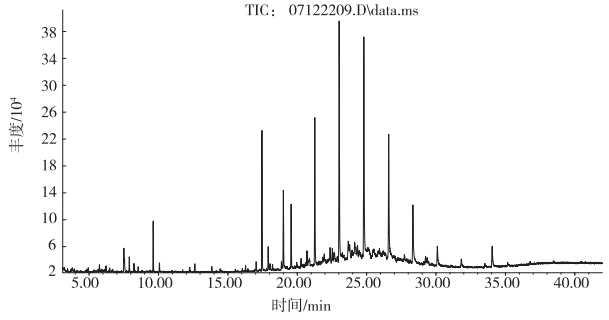


图 1　颗粒物有机可溶组分总离子流色谱图

Fig. 1　Total ions chromatogram of SOF

导出积分报告和 NIST05 谱库检索报告,进行分析确定颗粒物 SOF(Soluble Organic Fraction)各组分的检出顺序、名称和分子式等,采用面积归一化法进行定量,结果见表 3.

分析结果表明,柴油机微粒中 SOF 组分主要由 C_{13}到 C_{34}的正烷烃和支链烷烃组成,其中 C_{24}以下的烷烃占 SOF 的主要部分,其质量分数为 60.5%;除烷烃外,还检测出有相当数量的多环芳香烃(萘、芴、菲、蒽等的同系物),主要为萘族和菲族,质量分数为 14.3%;此外,还检测出包括异丁酰胺、2,6-二叔丁基对甲基苯酚(BHT)3.1%、2-甲基丙酸已酯、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)、叔十六硫醇、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮等酚类,酯类,醇类,酮类及衍生物,占总组分的 25.2%,其中 IBP、DBP、DIOP 可归类为邻苯二甲酸酯类物质(PAEs)17.8%,其它占 4.3%.

2.2　颗粒物来源分析

2.2.1　SOF 中烷烃来源

由分析结果得知在柴油机排气微粒的 SOF 组分中,直链和支链烷烃的碳数分布见图 2,其主要集中在 C_{21}左右,十四烷、十五烷、十六烷、十七烷在 SOF 组分中所占比例较少,仅为 3.858%,主要原因是这 4 种烷烃在燃油中是较易燃的,绝大部分被燃烧掉. 由图 3 可见实验用柴油链长为C_{10}—C_{30},峰值分布在 C_{18},柴油机排气微粒中绝大部分烷烃与柴油组分的烷烃相同,表明 SOF 的主要来源是未完全燃烧的柴油. 但是柴油机排气微粒中含有高碳链烷烃 C_{34},而柴油组分中没有检出此类物质. 文献[7]指出进入燃烧室的未燃润滑油也是 SOF 的来源之一,国内现有对润滑油组分的研究主要集中在石油冶炼行业,由于行业标准一般仅将润滑油基础油的组分分为饱和烷烃,芳烃和胶质三部分,而没有对具体组分进行深入分析[8-9]. 但润滑油一般是由高沸点、高分子量的烃类组成,碳原子数一般为C_{15}—C_{45}[10],因此本文检测出颗粒中的 C_{34}极有可能来自于窜入燃烧室的未燃润滑油.

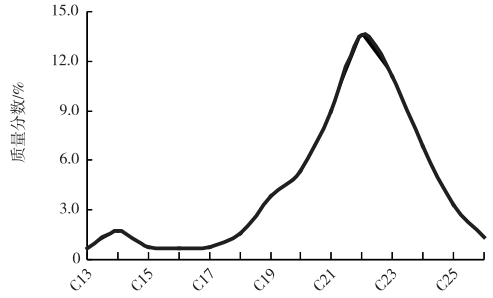


图 2　颗粒物样品的碳数分布

Fig. 2　Distribution of carbon number in PM

表 3　颗粒物 SOF 组分检出顺序表

Table 3　Detection sequence of SOF

编号	保留时间/min	组分名称	英文名称	分子式	质量分数/%
1	5.74	异丁酰胺	2 – Methyl propanamide	C_4H_9NO	0.648
2	6.48	十三烷	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	0.685
3	6.63	1-甲基萘	1-Methyl naphthalene	$C_{11}H_{10}$	0.706
4	7.89	2-甲基丙酸己酯	Hexyl isobutyrate	$C_{10}H_{20}O_2$	1.625
5	8.22	十四烷	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	1.748
6	8.52	1,2-二甲基萘	1,2-Dimethyl naphthalene	$C_{12}H_{12}$	0.912
7	8.85	2,7-二甲基萘	2,7-Dimethyl naphthalene	$C_{12}H_{12}$	1.363
8	9.60	2,6-二叔丁基对甲基苯酚	Butylated hydroxytoluene	$C_{15}H_{24}O$	3.110
9	10.05	十五烷	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	0.742
10	12.23	十六烷	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	0.648
11	14.41	十七烷	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	0.720
12	16.01	芴	Fluorene	$C_{13}H_{10}$	1.135
13	16.24	十八烷	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	1.578
14	17.01	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	$C_{18}H_{36}rO$	0.726
15	17.42	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	$C_{16}H_{22}O_4$	9.209
16	17.87	十九烷	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	3.835
17	18.00	2-甲基菲	2-Methyl phenanthrene	$C_{15}H_{12}$	1.465
18	18.32	2-甲基蒽	2-Methyl anthracene	$C_{15}H_{12}$	0.592
19	18.41	4-甲基菲	4-Methyl phenanthrene	$C_{15}H_{12}$	0.607
20	18.97	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	$C_{16}H_{22}O_4$	5.491
21	19.52	二十烷	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	5.355
22	19.93	2,3-二甲基菲	2,3-Dimethyl phenanthrene	$C_{16}H_{14}$	1.779
23	20.24	1,7-二甲基菲	1,7-Dimethyl phenanthrene	$C_{16}H_{14}$	1.996
24	20.35	1,4-二甲基蒽	1,4-Dimethyl anthracene	$C_{16}H_{14}$	1.161
25	20.45	2,7-二甲基菲	2,7-Dimethyl phenanthrene	$C_{16}H_{14}$	1.077
26	21.23	二十一烷	Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	8.949
27	22.98	二十二烷	Docosane	$C_{22}H_{46}$	13.588
28	23.75	1-甲基芘	1-Methyl pyrene	$C_{17}H_{12}$	1.548
29	24.30	叔十六硫醇	tert-Hexadecanethiol	$C_{16}H_{34}S$	1.088
30	24.76	二十三烷	Tricosane	$C_{23}H_{48}$	11.087
31	26.56	二十四烷	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	6.877
32	28.33	二十五烷	Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	3.346
33	29.23	邻苯二甲酸二异辛酯	Diisooctyl phthalate	$C_{24}H_{38}O_4$	3.262
34	30.09	三十四烷	Tetratriacontane	$C_{34}H_{70}$	1.341

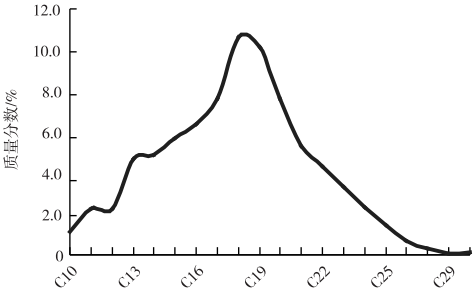


图 3　柴油组分的碳数分布

Fig. 3　Distribution of carbon number in diesel

2.2.2　其他组分来源分析

将颗粒物组分与柴油组分对比可知,微粒中多环芳香烃(萘、芴、菲、蒽等的同系物)种类与柴油中的芳香烃相似,大多为 2-3 环 PAHs 及其衍生物,这一结果表明 SOF 中低环芳烃来源于未燃柴油.

异丁酰胺、2,6-二叔丁基对甲基苯酚(BHT)、2-甲基丙酸己酯、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)、叔十六硫醇、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮等化合物在柴油中均未检出. 由于在柴油机排气微粒样

品中 BHT、DIBP、DBP 和 DIOP 的质量分数占其他有机杂质的 70% 以上,据已有研究得知润滑油基础油内未检出上述有害物质,可以判断这些组分来源于润滑油添加剂,这一检测结果应引起环保部门和油品冶炼行业的重视.

异丁酰胺、2-甲基丙酸己酯、叔十六硫醇、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮这些含量较少的杂质既未在柴油中检出,又非润滑油添加剂,已有文献的润滑油基础油中也没有检出过此类化合物,据推断有可能是复杂工况燃烧的中间产物. 根据以上结论,柴油机排气微粒的主要来源为柴油 75.38%,润滑油添加剂 21.07%,燃烧中间产物 3.55%.

参考文献
References

[1] 中国汽车工业协会. 2010 年中国汽车市场[EB/OL]. [2009-12-24]. http://www.gxbaogao.com/html/hangyezixun/jiaotongyunshu/2009/12/24-28059.html
China Association of Automobile Manufacturers. China auto market of 2010[EB/OL]. [2009-12-24]. http://www.gxbaogao.com/html/hangyezixun/jiaotongyunshu/2009/12/24-28059.html

[2] 中华人民共和国国家统计局. 2007 中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2007
National Bureau Statistic of China. China statistical yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press, 2007

[3] 朱先磊,张远航,曾立民,等. 北京市大气细颗粒物 PM2.5 的来源研究[J]. 环境科学研究,2005,18(5): 1-5
ZHU Xianlei, ZHANG Yuanhang, ZENG Limin, et al. Source identification of ambient PM2.5 in Beijing[J]. Research of Environmental Science, 2005, 18(5): 1-5

[4] 邹建国,钟秦. 柴油机排放颗粒物组成分析[J]. 中国环境监测,2006,22(3): 23-26
ZOU Jianguo, ZHONG Qin. Analysis on the composition of diesel particulate emission [J]. Environmental Monitoring in China, 2006, 22(3): 23-26

[5] Timothy V J. Diesel emission control in review[C]//SAE World Congress, 2006: 167-173

[6] Williams P T. Diesel particulate emission: Role of unburnt fuel in the organic fraction composition[C]//SAE Paper 870554, 1987

[7] 杜国华,杨海鹰,蔺玉贵,等. 润滑油基础油烃族组成的薄层色谱法测定[J]. 分析测试学报 2003,22(3): 81-83
DU Guohua, YANG Haiying, LIN Yugui, et al. Determination of hydrocarbon composition of lube base oils by TLC-FID[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2003, 22(3): 81-83

[8] 王艳斌,郭庆洲,陆婉珍,等. 近红外分析方法测定润滑油基础油的化学族组成[J]. 石油化工,2001,30(3): 224-227
WANG Yanbin, GUO Qingzhou, LU Wanzhen, et al. Determining chemical composition of lube base oils by NIR[J]. Petrochemical Technology, 2001, 30(3): 224-227

[9] Rostron C. Tumour promotion by BHT[J]. Food Chem Toxicol, 1982, 20: 329-337

[10] 李芳,陈敏东,张爱民,等. 柴油发动机颗粒排放物研究进展[J]. 环境科学与技术,2009,32(4): 81-85
LI Fang, CHEN Mindong, ZHANG Aimin, et al. Progress on particle emission in diesel engine exhaust[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(4): 81-85

Studies on the composition and source of diesel particulate emission

CHEN Mindong[1] LI Fang[1] LI Hongshuang[1] ZHANG Haiou[1] ZHANG Aimin[2]
1 School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044
2 Shanghai Diesel Engine Co, LTD, Shanghai 200438

Abstract Particle matter(PM) in the exhaust gas of various diesel engines in Shanghai Diesel Engine Co, Ltd was quantitatively analyzed using 13-Mode engine bench test. The results show that the concentrations of sulfate ion are generally the highest(92.52 mg/g ~ 139.89 mg/g). Emissions of N strain anions and NO_x have the same trends. Analysis results also show that the dominant component in SOF is olefin hydrocarbon with a content of 60.5% and most of them are linear alkanes. The second abundant compounds are phenolic compounds, esters, ketones and their derivatives with a content of 25.2%. In addition, there are some aromatic hydrocarbons with a content of 14.3% and most of them are naphthyl-and phenanthryl-substances, the source of which is unburned diesel oil. Sources of PM were investigated by comparison of its components with those of the diesel oil.

Key words diesel engine; PM; GC/MS; SOF; IC