

机动车甲醛排放检测技术及排放水平研究

沈 姝^{1,2}, 王宵阳^{1,2}, 闫 峰^{1,2}

¹中国汽车技术研究中心有限公司, 天津

²中汽研汽车检验中心(天津)有限公司, 天津

收稿日期: 2023年3月2日; 录用日期: 2023年4月4日; 发布日期: 2023年4月11日

摘 要

基于甲醛检测技术及标准的调研, 针对国五汽油车和甲醇车开展污染物比对试验, 发现甲醇汽车的CO和THC排放低于汽油车, NO_x排放与汽油车大体相当, PM排放显著降低; 甲醛排放比汽油车高。且随着车辆行驶里程的增加, 在用甲醇汽车甲醛和氮氧化物排放会有较大程度的升高, 颗粒物排放明显下降。

关键词

甲醇, 甲醛, 检测技术

Research on Formaldehyde Emission Detection Technology and Emission Level of Motor Vehicles

Shu Shen^{1,2}, Xiaoyang Wang^{1,2}, Feng Yan^{1,2}

¹China Automotive Technology and Research Center Co., Ltd., Tianjin

²CATARC Automotive Test Center (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin

Received: Mar. 2nd, 2023; accepted: Apr. 4th, 2023; published: Apr. 11th, 2023

Abstract

Based on the investigation of formaldehyde detection technology and standards, pollutant comparison tests were conducted for National V gasoline vehicles and methanol vehicles, and it was found that CO and THC emissions of methanol vehicles were lower than gasoline vehicles, NO_x emissions were roughly equivalent to gasoline vehicles, and PM emissions were significantly lower; formaldehyde emissions were higher than gasoline vehicles. And with the increase of vehicle mileage, formaldehyde and NO_x emissions of in-use methanol vehicles will increase to a larger extent, and

particulate matter emissions will decrease significantly.

Keywords

Methanol, Formaldehyde, Detection Technology

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

2012年,我国工业和信息化部印发《关于开展甲醇汽车试点工作的通知(工业和信息化部节[2012]42号)》,正式启动在山西、陕西、贵州、甘肃等城市开展的甲醇汽车试点工作。2019年3月19日,工业和信息化部、国家发展和改革委员会、科学技术部、公安部、生态环境部等八部委联合发布了“61号文件”,就在部分条件具备地区加快推进甲醇汽车应用工作提出了进一步的要求。该文件中明确提出对燃用甲醇燃料的汽车和发动机增加甲醛和甲醇排放限值。2020年11月10日发布HJ 1137-2020《甲醇燃料汽车非常规污染物排放测量方法》[1],规定甲醇燃料车排放的甲醛和甲醇测量方法。2020年12月15日,工业和信息化部装备工业发展中心发布《关于调整甲醇汽车产品准入相关要求的通知》,甲醇汽车全面市场化提上日程。2021年11月15日,工业和信息化部印发《“十四五”工业绿色发展规划》提出,大力发展和推广新能源汽车,促进甲醇汽车等替代燃料汽车推广[2]。

现行国家标准正将新燃料汽车排放的非常规污染物,如甲醇燃料车的甲醛排放等纳入监管,但是针对甲醛的连续测量方法和装备目前仍在探索中。本文基于甲醛检测技术、国内外甲醛检测标准及测量方法的调研分析,为下阶段醇类机动车的甲醛排放检测和监管提供依据。

2. 甲醛检测方法调研

2.1. 分光光度法

按使用仪器的性质分类,甲醛的检测方法有:分光光度法、色谱法以及光谱法等。

(1) 乙酰丙酮分光光度法

乙酰丙酮分光光度法是GB/T 15516-1995《空气质量甲醛测定的方法》标准中规定的甲醛检测方法。其测定原理是甲醛气体经水吸收后,沸水浴条件下,在PH值等于6的乙酸铵溶液中与乙酰丙酮迅速发生反应生成稳定的黄色化合物,在波长为413 nm处进行测定[3]。其具有操作简单、稳定性好、误差小,而且测定甲醛时不受乙醛的干扰等特点。但是空气中的SO₂和NO_x对测定结果会产生一定的影响。

(2) 变色酸法

变色酸法其原理是甲醛的浓硫酸溶液与变色酸反应形成紫色的化合物,生成的颜色至少可以稳定16个小时,通过比色法对甲醛进行定量分析[4]。但是其反应缓慢,即使在沸水浴中也需要20~30分钟才能完成。

(3) 酚试剂分光光度法

酚试剂分光光度法是GB/T 18204.26-2000《公共场所空气甲醛测定》标准中规定的检测方法之一,也是通过比色法进行定量分析。此方法的特点是操作简单,有较高的灵敏度,但检测结果容易受到其他

醛类和 SO₂ 干扰。

2.2. 色谱法

(1) 气相色谱法

气相色谱法也是 GB/T 18204.26-2000《公共场所空气甲醛测定》标准中规定的检测方法之一。检测原理是：酸性环境中，甲醛吸附在 6201 担体上(涂有 2,4-DNPH)；然后应用二硫化碳进行洗脱处理，生成甲醛腙；再经过色谱柱，对测定样品进行分离，采用 FID 检测器进行测定，保留时间定性分析，峰高定量分析[5]。气相色谱法能同时测定甲醛，乙醛及丙醛等，且不受 SO₂ 及 NO_x 影响。

(2) 高效液相色谱(HPLC)法

高效液相色谱(HPLC)法检测原理与气相色谱法基本一致，区别在于采用高压液相色谱进行分离，检测器为紫外吸收型。

2.3. 光谱法

(1) 傅立叶转换红外光谱法(FTIR)

傅立叶转换红外光谱法检测仪可以检测排气系统的红外辐射强度，除气体浓度之外，还能鉴别不同的分子结构。

(2) 质子转移反应 - 质谱(PTR-MS)法

PTR-MS 法是一种在线的、对挥发性有机物的痕量进行检测的技术，其特点是灵敏度高，检测速度快，具有实时性。

上述三种甲醛检测方法的优缺点对比见表 1。

Table 1. Comparison of three kinds of formaldehyde detection methods

表 1. 三种甲醛检测方法的对比

	分光光度法	色谱分析法	光谱分析法
优点	操作简单、成本低	灵敏度高、准确、可靠、不易受干扰	灵敏度高，检测时间短，能够进行实时在线分析
缺点	灵敏度低，反应所需时间较长	设备昂贵、使用成本高、操作繁琐	成本较高，对实验条件的要求也较为苛刻

除上述检测方法外，甲醛的检测方法还有示波极谱测定法、电化学传感器法等，电化学方法具有很好的前景，但要克服选择性、稳定性等方面存在的问题[5]，这些方法如何应用于汽车甲醛污染物排放的实时、连续检测仍有待进一步研究。

3. 国内外机动车甲醛排放检测标准

3.1. 美国机动车甲醛检测标准

(1) 加州轻型车甲醛检测标准

美国联邦排放标准最早规定了轻型车甲醛排放限值，加州排放标准在联邦排放标准的基础上不断加严，加州 LEV III 标准将在 2015~2025 年期间分步实施，表 2 是加州 LEV III 排放限值。

(2) 加州重型车甲醛检测标准

美国加州环保局(CARB)排放标准中对重型发动机和汽车也提出了相应的甲醛排放限值要求，2004 年及后续车型对甲醛的限值要求见表 3。

Table 2. California LEV III Emission Limits (passenger cars or light trains ≤ 8500 pounds)
表 2. 加州 LEV III 排放限值(乘用车或轻型火车 ≤ 8500 磅)

耐久性	类别	NMOG + NO _x (g/mi)	CO (g/mi)	甲醛(g/mi)	颗粒物(g/mi)
150,000 公里 (可选择)	LEV160	0.160	4.2	4	0.01
	ULEV125	0.125	2.1	4	0.01
	ULEV70	0.07	1.7	4	0.01
	ULEV50	0.05	1.7	4	0.01
	SULEV30	0.03	1	4	0.01
	SULEV20	0.02	1	4	0.01

Table 3. Emission limits for medium and heavy vehicles (g/bhp.hr)
表 3. 中型和重型车辆排放限值(g/bhp.hr)

型号年份	排放类别	NMOG + NO _x	NMOG	NO _x	CO	HCHO	PM
中型 > 8501~14000 磅 GVW							
2004	ULEV	2.4 或 2.5 且 0.5 NMHC cap ₄	—	—	14.4	0.05	—
	SLEV	2.0	—	—	7.2	0.025	—
2005~2007 ⁶	ULEV	1.0	—	—	14.4	0.05	—
	SLEV	0.5	—	—	7.2	0.025	—
2008+ ⁷	ULEV	—	0.14	0.20	14.4	0.010	0.01
	SLEV	—	0.07	0.10	7.2	0.005	0.005
中型 > 8501~14000 磅 GVW							
2004	—	2.4 或 2.5 且 0.5 NMHC cap	—	—	37.1	0.05	—
2005~2007	—	1.0	—	—	37.1	0.05	—
2008~2015	—	—	0.14	0.20	14.4	0.01	0.01
2015+ ⁹	可选	—	0.14	—	14.4	0.01	0.01

(3) 甲醛的检测方法

EPA 标准规定, 轻型车的甲醛排放测试循环采用 FTP75 循环。按 PART 86 规定, 在进行冷起动实验的同时, 在稀释排气中用定容采样泵吸取一定体积的稀释排气。经过稀释的排气通过两级串联的 DNPH 溶液以吸收稀释排气中的甲醛, 实验结束后, 利用色谱分析仪分析 DNPH 溶液的甲醛浓度, 进一步计算得到甲醛排放。

3.2. 我国机动车甲醛检测标准

2019 年 3 月 19 日, 工业和信息化部, 国家发展和改革委员会, 科学技术部、公安部、生态环境部等八部委联合发布了“关于在部分地区开展甲醇汽车应用的指导意见(工信部联[2019] 61 号)”, 以下简称“61 号文件”, 该指导意见就在部分条件具备地区开展甲醇汽车的应用推广工作提出了进一步的要求, 在该文件中特别明确指出新生产轻型甲醇汽车应按国家第六阶段轻型车标准进行型式检验(包括燃油蒸发和加油排放); 新生产重型甲醇汽车按 GB17691-2018 进行型式检验, 在相关标准出台之前, 轻型汽车的甲醇、甲醛限值暂均按 2.5 mg/km 控制, 重型甲醇车的甲醇、甲醛限值暂均按 20 mg/(kW·h)进行控制。

2020 年 11 月 10 日发布 HJ 1137-2020《甲醇燃料汽车非常规污染物排放测量方法》, 规定了燃用甲醇燃料的轻型汽车、重型发动机和汽车(含柴油/甲醇双燃料发动机和汽车)排气中甲醛和甲醇的测量方法,

其中规定燃用甲醇燃料的汽车和重型发动机排放中甲醛的分析方法采用高效液相色谱法。经验证本标准提出的甲醇采样和分析方法,能够满足“61号文件”提出的要求。另外,考虑到“61号文件”中,已经明确了轻型和重型甲醇车非常规污染物排放限值,该标准重点规定排气中甲醇和甲醛的采样和分析方法,不再专门制定排放限值。

2020年12月15日,工业和信息化部装备工业发展中心发布《关于调整甲醇汽车产品准入相关要求的通知》,标志着甲醇汽车全面市场化提上日程。

自此,我国甲醇汽车成为全球汽车工业第一个完成政策许可,管理许可、技术许可、公告许可、市场准入许可、使用市场维保许可的科学和真实的新能源汽车产品。

4. 在用车甲醛排放水平测试

长安大学王琪等,制作出酚试剂分光光度法原理的甲醛排放测试仪,提出设备的标定方法,并在陕西某些地区对汽车整车甲醛排放量进行了测试。但是甲醛检测仪仍存在的问题:现有检测仪没有解决二氧化硫对实验结果的影响;环境温度较低,尾气和流量计中均含有大量水蒸气且无法排除,影响流量计的正常工作;且有安装不方便,误差较大等问题[6]。华南理工大学谢岩等研发在线甲醛检测仪,通过 Hantzsch 反应和吸光光度法对气态甲醛实现测量,采集频率 1 Hz,可以准确测量气态污染物的 HCHO 浓度,其 HCHO 吸收效率为 91.4%,测量范围为 0~600 ppbv [7]。清华大学张凡等人分别使用高效液相色谱仪、气相色谱-质谱联用仪、Fourier 变换红外光谱仪对甲醇发动机非常规污染物排放污染物进行了测量。结果表明,使用 Fourier 变换红外光谱仪瞬时值积分及袋采化学分析两种方法都能较为准确地测量汽车尾气中的甲醛、苯、甲苯等排放物,证明了 FITR 法能较为准确的测量汽车尾气中的非常规排放物[8]。

因目前试验室还没有能实现甲醛直接测量的检测设备,故本文拟采用高效液相分析仪分别对不同排放阶段轻型甲醇汽车开展甲醛检测。针对两辆满足国 V 排放标准的甲醇汽车在分别燃用汽油和甲醇时的气态常规污染物和甲醛排放的对比,每一项测试都重复 2 次。并定量分析装备国五甲醇新车和在用车的气态常规污染物和甲醛排放。所使用的高效液相分析仪(HPLC)的主要构成部分包括真空脱气机、自动进样装置、四元泵、柱温箱和可变波长紫外检测器等,可变波长紫外检测器的辐射源为氘弧放电灯,发射的紫外线波长范围在 190 nm 到 600 nm 之间。车辆甲醛排放检测结果如表 4 所示。

Table 4. Vehicle emission test results

表 4. 汽车排放检测结果

	一氧化碳(g/km)	总碳氢(g/km)	氮氧化物(g/km)	颗粒物(mg/km)	甲醛(mg/km)
国五汽油新车	0.39	0.040	0.011	0.37	0.74
国五甲醇新车	0.27	0.027	0.0012	0.13	0.88
国五甲醇在用车	0.33	0.038	0.0271	—	1.65

从表 4 可以看出,国五新车在燃用甲醇时比燃用汽油时排放的 CO 和 THC 排放减少了近三分之一,PM 排放减少了近三分之二,但是 NOx 排放却提升 10.9%。同时,车辆行驶一定里程(16 万公里)后,国 V 甲醇试验车的各项污染物排放均出现了不同程度的增加,CO 和 THC 排放增加了 23%至 30%,NOx 和甲醛排放同比增幅十分明显,分别达到了约 126%和 88%。

5. 结论

本文经对国内外甲醛检测技术的调研,及甲醇车甲醛排放的检测,得出如下结论:

(1) 经研究对比,甲醇汽车的 CO 和 THC 排放低于汽油车,NOx 排放与汽油车大体相当,PM 排放

显著降低；甲醛排放比汽油车高。

(2) 且随着车辆行驶里程的增加，在用甲醇汽车甲醛和氮氧化物排放会有较大程度的升高，但是颗粒物排放明显下降。

(3) 现有的甲醛标准中所使用的甲醛检测方法只针对新车型式检验，且无法实现甲醛的直接、连续检测，亟需针对在用甲醇燃料车制定甲醛直接测量方法并开发相应的检测设备。

参考文献

- [1] 生态环境部. HJ 1137-202 甲醇燃料汽车非常规污染物排放测量方法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [2] 工业和信息化部.“十四五”工业绿色发展规划[EB/OL].
http://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2021-12/03/content_5655701.htm, 2021-11-15.
- [3] GB-T 15516-1995 空气质量甲醛的测定乙酰丙酮分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [4] 金盼盼. 汽车非常规污染与甲醇含量测试方法研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2013.
- [5] 刘丹丹. 含醇类燃料非常规排放污染物甲醛的试验研究[C]//北京汽车工程学会. 北京汽车工程学会学术年会论文集. 2013: 460-465.
- [6] 王琪. 汽车非常规污染物测试技术研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2012.
- [7] 谢岩. 基于在线测试的柴油车甲醛排放特征研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [8] 张凡. 使用不同方法对甲醇汽油车非常规污染物排放的测量[J]. 汽车安全与节能学报, 2012, 3(4): 347-354.