

The Application of VOCs Navigation Monitoring in Source Investigation of Hangzhou Linping Economic Development Zone

Meimei Liu Hui Zuo Wenjun Qian

Zhejiang Hongbo Environmental Testing Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang, 311100, China

Abstract

In order to strengthen the comprehensive management of VOCs in industrial parks and industrial clusters, and improve the monitoring and control ability of industrial parks and industrial clusters, the SPI-MS navigation monitoring vehicle was used to monitor VOCs in industrial enterprises in Hangzhou Linping Economic Development Zone. The VOCs of industrial enterprises were mainly composed of alkanes, olefins and aromatic hydrocarbons. Most of the monocyclic aromatic hydrocarbons were toluene, xylene and ethylbenzene. The alkanes were mainly composed of alkyl cycloalkane, 1,1,2,2-tetrachloroethane and trichloroethane are the major components, while pentene and 1,1-dichloroethene are the major components of olefin. The results show that the navigation monitoring can identify the VOCs pollution in the park, and identify the key supervision enterprises, and provide reference for the prevention and control of VOCs pollution and fine management in Hangzhou Linping Economic Development Zone.

Keywords

volatile organic compound; single photon ionization time-of-flight mass spectrometry; cruise observation

VOCs 走航监测在杭州临平经济开发区污染源排查中应用

刘媚媚 左辉 钱文俊

浙江鸿博环境检测有限公司, 中国·浙江 杭州 311100

摘要

为了加大工业园区和产业集群VOCs综合治理,提升工业园区和产业集群监测监控能力,采用SPI-MS走航监测车对杭州临平经济开发区工业企业进行VOCs走航监测。在排查到的污染源中,工业企业VOCs组分以烷烃、烯烃和芳香烃为主,单环芳香烃多为甲苯、二甲苯/乙苯,烷烃以甲基环戊烷、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烷为主;烯烃以戊烯、1,1-二氯乙烯为主。结果表明,走航监测能初步明确园区内VOCs的污染情况、确定重点监管企业,为后续杭州临平经济开发区大气VOCs污染防治及精细化管理提供参考。

关键词

挥发性有机物;单光子电离飞行时间质谱;走航监测

1 引言

2019年生态环境部印发的关于《重点行业挥发性有机物综合治理方案》(环大气〔2019〕53号)的通知中,首次提出了开展走航监测的要求。《方案》提出加大工业园区和产业集群VOCs综合治理,提升工业园区和产业集群监测监控能力,加快推进重点工业园区和产业集群环境空气质量VOCs监测工作。“石化、化工类工业园区应建设监测预警监控体系,具备条件的,开展走航监测、网格化监测以及溯源分析等工作”。2020年6月,生态环境部印发的《2020年挥发性有机物治理攻坚方案》(环大气〔2020〕33号)中提出了由生态环境部组织重点区域各省(市)对重点工业园区和企业集群开展走航监测,排查突出问题,评估VOCs整

治效果。地方层面上,上海市生态环境局《关于开展本市重点行业挥发性有机物综合治理工作的通知》。(沪环气〔2020〕41号)中明确要求工业园区应采用走航监测、苏玛罐采样监测等手段动态监控园区周界及内部VOCs排放情况。

常用的VOCs在线监测分析技术主要包括气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器(GC-MS/FID)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、质子转移反应质谱(PTR-MS)和单光子电离飞行时间质谱(SPIMS)等,且已广泛应用于城市大气VOCs的监测及分析研究^[1-5]。

本研究基于单光子电离飞行时间质谱仪(SPI-MS)对临平经济开发区主要工业企业所在区域进行多次VOCs走航监测分析。主要原理:样品气体经过PDMS膜导入反应室,经真空紫外灯(10.6 eV)软电离,去掉一个电子,产生各自特征的分子离子,各分子离子在相同路径的真空飞行时间质量分析器中飞行,质荷比小的先到达终点,质荷比大的后

【作者简介】刘媚媚(1986-),女,硕士,工程师,从事环境学研究。

到达终点,从而根据到达终点飞行时间的先后实现对不同物质进行定性或定量分析^[6]。

通过应用实例展示 VOCs 走航监测在杭州临平经济开发区 VOCs 污染源排查中的应用。在此基础上开展临平经济开发区工业企业 VOCs 污染特征分析,并基于峰值点位 VOCs 污染浓度监测结果讨论 VOCs 污染主要组分。同时分析确定 VOCs 优先控制物种。以期为后续杭州临平经济开发区大气 VOCs 污染防治及精细化管理提供参考。

2 材料和方法

2.1 走航监测设备

车载式飞行时间质谱仪:包括进样系统、真空紫外灯单光子电离源、飞行时间质量分析器、离子检测器以及高速数据采集卡、GPS 定位系统。气象参数系统:测量参数包括风向、风速、温度、湿度以及大气压力,并配置电子罗盘。

动态气体稀释仪:最大稀释倍数不小于 1000 倍。

环境参考条件:仪器车载工作环境:环境温度:5℃~35℃,湿度:≤80%,气压:86~106kPa;现场监测环境条件:在无降雨、风力 4 级以下环境开展。

仪器参考条件:车载行驶速度:走航行驶速度在 20~30km/h。大气采样总管采样流量为 5~100L/min,采样温度为 30℃~50℃。时间分辨率:5s/谱。

2.2 质谱分析参考条件

仪器真空度:一级真空,真空度优于 5×10^{-3} Pa;离子源:

SPI,离子化能量 10.6eV。

质量范围:全谱分析,质量范围 40~300amu (1~1000amu 任意可设);质谱仪采样流量:1.0 L/min。

2.3 质量控制与保证

仪器性能检查:开机启动后,根据仪器说明书,首先对质谱仪进行性能检查。为保证检测结果的准确性,开机启动后或连续运行 48h 后,应进行质谱仪的响应值校正,根据仪器说明书选择校正标准物质,其响应值变化不应超过初始响应值的 10%,否则须对质谱仪的性能进行优化,直至满足要求后才能进行样品分析。

2.4 工作曲线绘制

走航监测车开展监测前,在线挥发性有机物质谱仪等仪器设备均已校准。利用 PAMS、有机硫、TO14 系列混合标准工作气体校准仪器,使用动态气体稀释仪将混合标准工作气体的体积浓度稀释为 0、5PPb、10PPb、20PPb、40PPb 建立标准曲线。每个浓度的标气检测均采用实时进样的方法,对响应值和浓度值进行线性拟合,获得 VOCs 可检测物质的浓度校正曲线。仪器可检测出的 VOC_s 种类、相关系数见表 1、检出限见表 2,仪器对于环境大气中常见的 VOC_s 具有良好的检测性能。

2.5 方法检出限

检验方法:仪器校准后,以 2ppbC7H8 为样品,1 谱/60s,取连续 7 次 C7H8+ 质谱峰的测量结果,得到 MDL=3.143* 标准偏差 (SD)。

表 1 PAMS、有机硫和 TO14 标准曲线的线性关系

中文名	分子量	1 谱/5s
		线性 R ²
PAMS		
1- 丁烯、反式 -2- 丁烯、顺式 -2- 丁烯	56	0.99975
异丁烷、正丁烷	58	0.98017
异戊二烯	68	0.99434
1- 戊烯、反式 -2- 戊烯、顺式 -2- 戊烯、环戊烷	70	0.99983
异戊烷、正戊烷	72	0.99027
苯	78	0.99962
1- 己烯、甲基环戊烷、环己烷	84	0.99974
2, 2- 二甲基丁烷、2, 3- 二甲基丁烷、2- 甲基戊烷、3- 甲基戊烷、正己烷	86	0.98215
甲苯	92	0.99993
甲基环己烷	98	0.99932
2, 4- 二甲基戊烷、2- 甲基己烷、2, 3- 二甲基戊烷、3- 甲基己烷、正庚烷	100	0.99852
	100	
	100	
	100	
	100	
苯乙烯	104	0.9999
乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯	106	0.99988

中文名	分子量	1 谱 /5s
		线性 R ²
2, 2, 4- 三甲基戊烷、2, 3, 4- 三甲基戊烷、2- 甲基庚烷、3- 甲基庚烷、正辛烷	114	0.99976
	114	
	114	
	114	
	114	
异丙苯、正丙苯、间乙基甲苯、对乙基甲苯、1, 3, 5- 三甲基苯、邻乙基甲苯、1, 2, 4- 三甲基苯、1, 2, 3- 三甲基苯	120	0.99983
壬烷	128	0.99968
间二乙基苯、对二乙基苯	134	0.99995
正癸烷	142	0.99998
十一烷	156	0.99955
正十二烷	170	0.99716
有机硫		
甲硫醇	48	0.98592
甲硫醚、乙硫醇	62	0.98997
二硫化碳、丙硫醇	76	0.99468
乙硫醚、丁硫醇	90	0.99998
二甲基二硫醚	94	0.99982
TO14		
1, 3- 丁二烯	54	0.99967
苯	78	0.99962
甲苯	92	0.99993
顺 - 1, 2- 二氯乙烯、1, 1- 二氯乙烯	96	0.99808
苯乙烯	104	0.9999
乙苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯	106	0.99988
顺 - 1, 3- 二氯丙烯、反 - 1, 3- 二氯丙烯	110	0.99936
氯苯、1, 2- 二氯丙烷	112	0.9996
1, 2, 4- 三甲苯、1, 3, 5- 三甲苯	120	0.99983
三氯乙烯	130	0.99954
1, 2- 二氯苯、1, 3- 二氯苯、1, 4- 二氯苯	146	0.994
四氯乙烯	166	0.99943
1, 1, 2, 2- 四氯乙烷	168	0.99912
1, 2, 4- 三氯苯	180	0.9806
1, 2- 二溴乙烷	186	0.98252
六氯 - 1, 3- 丁二烯	260	0.97505

表 2 仪器方法检出限 (以甲苯计)

检测离子	测量结果 / ppb							SD/ppb	检出限 /ppb	标准要求 /ppb	是否合格
	1	2	3	4	5	6	7				
⁹² C ₇ H ₈ ⁺	1.772	1.818	1.783	1.761	1.767	1.802	1.807	0.02	0.07	< 0.1	合格

3 结果与讨论

3.1 监测结果

在 2022 年 11 月 5 日至 2022 年 12 月 15 日期间, 对临

平经济开发区内重点企业进行了 6 次走航监测 (见表 3), 将获得的有效数据进行数据整理, 分析了主要污染物及污染物浓度 (见表 4)、并绘制了走航轨迹图, 详见图 1~ 图 6。

表3 走航时段及走航区域

序号	日期	时段	区域
1	2022/11/5	昼、夜	杭州长城汽车有限公司、阿里巴巴云计算数据中心、浙江联望汽配有限公司
2	2022/11/6	夜间	杭州长城汽车有限公司、阿里巴巴云计算数据中心、浙江联望汽配有限公司
3	2022/11/10	昼间	杭州东华链条集团有限公司、杭州沃尔夫链条有限公司
4	2022/11/10	夜间	杭州金士顿实业有限公司、杭州微光电子股份有限公司、杭州东华链条集团有限公司、杭州沃尔夫链条有限公司、浙江铁流离合器股份有限公司
5	2022/12/12	昼间	兴州印染、凯达电力建设有限公司
6	2022/12/15	夜间	民生药业、杭州斯泰科技园内企业、杭州东华链条集团有限公司

表4 走航主要污染物及峰值浓度

点位	Σ VOC 峰值时间	峰值浓 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	主要污染物 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
阿里巴巴云计算数据中心西侧顺风路	11.5 日 11: 20-11: 25	1362.8	戊烯 (361), 己烯、甲基环戊烷 (355)
浙江联望汽配有限公司西侧少商路上	11.5 日 17: 51-17: 55	3984.3	己烯、甲基环戊烷 (771), 戊烯 (767)
阿里巴巴云计算数据中心西侧顺风路	11.6 日 16: 20-16: 24	8861.3	戊烯 (2405.9), 己烯、甲基环戊烷 (2326.1), 丁烯 (947.9)
阿里巴巴云计算数据中心西侧顺风路	11.6 日 22: 21-22: 24	5164.6	戊烯 (1418.3), 己烯、甲基环戊烷 (1316.4), 丁烯 (565.2)
兴起路与恒新街交叉口	11.10 日 13: 48-14: 08	2084	二甲苯、乙苯 (527), 丁烯 (511), 戊烷 (186)
兴中路与昌达路北侧	11.10 日 14: 25-14: 32	1289	己烯、甲基环戊烷 (127), 1, 1-二氯乙烯 (123), 戊烯 (108)
宁桥大道与塘宁路交叉口南侧	11.10 日 16: 30-16: 35	2850	1-二氯乙烯 (408), 1, 1, 2, 2-四氯乙烷 (355), 四氯乙烯 (310)
博新苑西侧的东湖北路	11.10 日 17: 25-17: 30	2705	1-二氯乙烯 (463), 1, 1, 2, 2-四氯乙烷 (309), 己烯、甲基环戊烷 (218)
宁桥大道与塘宁路交叉口南侧	11.10 日 22: 10-22: 25	5542	1, 1-二氯乙烯 (995), 1, 1, 2, 2-四氯乙烷 (925), 四氯乙烯 (580)
塘宁路与新州路交叉口	12.12 日 16: 20-16: 23	2406	甲苯 (1352), 二甲苯、乙苯 (550), 1, 1-二氯乙烯 (57)
五洲路与东湖北路路口	12.12 日 17: 29-17: 30	1507	甲苯 (189), 二甲苯、乙苯 (183), 丁烯 (142)
杭州斯泰科技园民生药业临平大道路段	12.15 日 21: 37-21: 40	15037	三氯乙烷 (14158), 1, 1-二氯乙烯 (95), 壬烷 (74)
宏达路与塘宁路交叉路段	12.15 日 23: 27-23: 30	3575	二甲苯、乙苯 (1870), 1, 1-二氯乙烯 (165), 1, 1, 2, 2-四氯乙烷 (157)



图 1 2022.11.5 昼间走航轨迹图

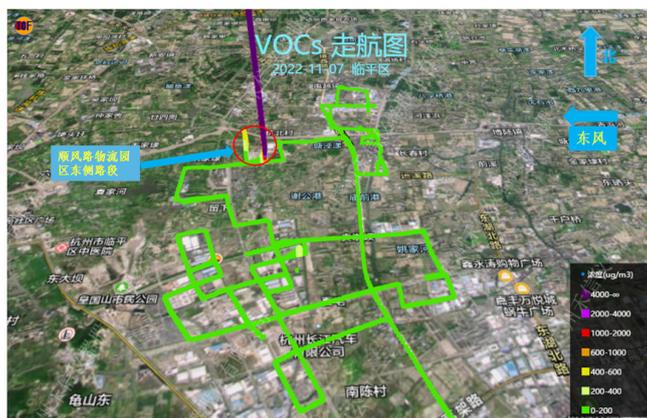


图 2 2022.11.6 夜间走航轨迹图



图 3 2022.11.10 昼间走航轨迹图



图 4 2022.11.10 夜间走航轨迹图

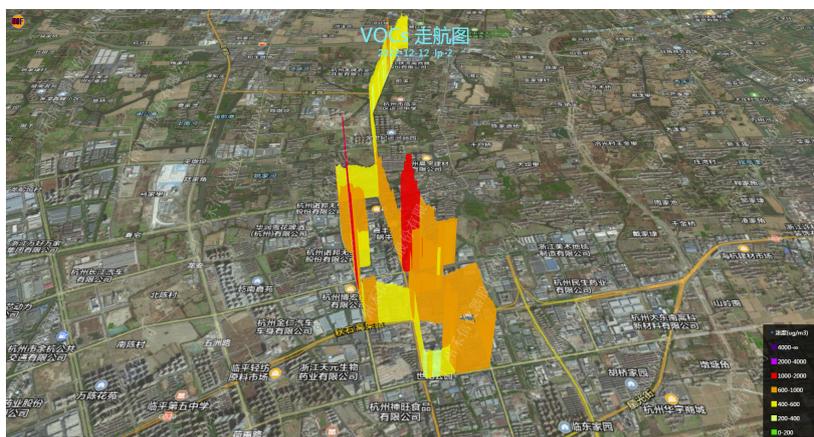


图 5 2022.12.12 昼间走航轨迹图

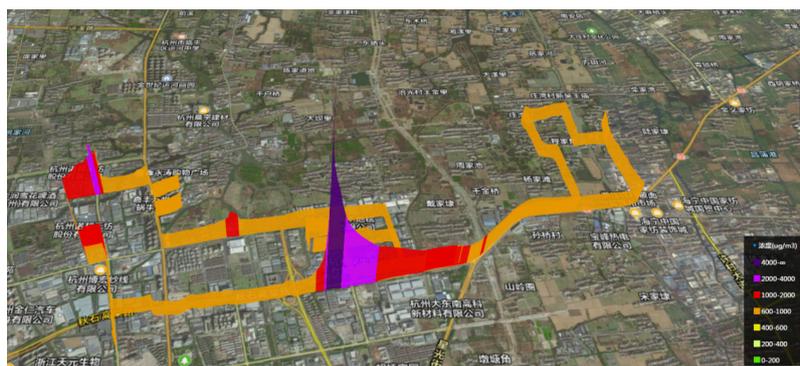


图 6 2022.12.15 夜间走航轨迹图

3.2 结果分析

VOCs 走航监测结果表明：在排查到的污染源中，工业区异常点位的出现次数较多且浓度数值偏高，说明源排放的频次和强度均较高；夜间的 VOCs 浓度整体也较高，除了受大气扩散条件较差等因素的影响外，还与夜间源排放增加有关。

高新区工业企业 VOCs 组分以烷烃、烯烃和芳香烃为主，不同类型企业 VOCs 主要组分略有不同。其中，主要组分占比超过 50% 的均为单环芳香烃暨苯系物，且多为甲苯、二甲苯/乙苯，烷烃以甲基环戊烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷、三氯乙烷为主；烯烃以戊烯、1, 1-二氯乙烯为主，建议将其作为优先控制物种重点关注。

4 结语

SPI-MS 走航监测车作为一种新型的移动监测设备，可实现工业园区内重点区域摸排，查找区域问题、有助于分析污染来源，实现区域内 VOCs 污染的全面摸排，并分析 VOCs 污染物种类构成及具体浓度范围，找出污染因子；并

能锁定问题区域、锁定问题来源企业，实现重点污染区域重点管控，值得在工业园区内重点区域摸排中大范围推广应用。

参考文献

- [1] 张英磊,胡春芳,覃艳红.基于质谱法对工业园区挥发性有机物的走航观测[J].广东化工,2019,9(46):177-178.
- [2] 李悦,邵敏,陆思华.城市大气中挥发性有机化合物监测技术进展[J].中国环境监测,2015,31(4):1-7.
- [3] 刘肖伶,翟崇治,李礼,等.重庆市VOCs浓度特征和关键活性组分[J].中国环境监测,2017,33(4):118-125.
- [4] 董艳平,喻义勇,徐亮,等.基于SOF-FTIR方法走航观测南京市重点区域特征挥发性有机物[J].环境监测管理与技术,2015, 27(5):41-44.
- [5] 韩煜,牛英博,夏士勇,等.深圳大学城园区典型OVOCs污染特征与来源解析[J].中国环境科学,2018,38(11):4023-4030.
- [6] 薛莲,陈晓峰.VOCs走航观测在城市污染源排查中的应用[J].中国环境监测,2020,36(2):205-213.