

基于便携式气相色谱——质谱联用技术的园区挥发性有机物快速环境监测实验分析

李金玉

九江市庐山生态环境监测站, 中国·江西 九江 332800

摘要: 为解决传统实验室气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 在工业园区挥发性有机物 (VOCs) 监测中存在的周期长、成本高、无法捕捉瞬时污染等问题, 本研究引入国产便携式 GC-MS 技术, 旨在建立一套适配园区复杂工况的快速监测方法, 并应用于某综合工业园的污染特征与来源解析。研究对便携式 GC-MS 的核心参数进行优化, 系统验证其方法学性能。通过特征组分比值法初步解析来源, 发现生产工艺源是园区 VOCs 的主要贡献者 (58.2%), 其中涂装与电子工艺最为突出; 交通源 (25.3%) 和生活源 (16.5%) 次之。研究证实了便携式 GC-MS 技术在园区 VOCs 快速筛查与来源识别中的有效性与可靠性, 为构建“快速监测-风险预警-精准治理”体系提供了科学依据和数据支撑。

关键词: 便携式气相色谱-质谱联用; 挥发性有机物; 工业园区; 快速监测

Experimental analysis of rapid environmental monitoring of volatile organic compounds in industrial parks based on portable gas chromatography—mass spectrometry

Li Jinyu

Jiujiang Lushan Ecological Environment Monitoring Station, China Jiangxi Jiujiang 332800

Abstract: To address the issues of long cycles, high costs, and inability to capture instantaneous pollution in the monitoring of volatile organic compounds (VOCs) in industrial parks using traditional laboratory-based gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), this study introduces a domestic portable GC-MS technology, aiming to establish a rapid monitoring method suitable for the complex conditions of industrial parks and apply it to analyse pollution characteristics and sources in a comprehensive industrial park. The study optimised the key parameters of the portable GC-MS and systematically verified its methodological performance. Preliminary source analysis using characteristic component ratios revealed that production processes were the main contributors to park VOCs (58.2%), with coating and electronic processes being the most prominent; traffic sources (25.3%) and residential sources (16.5%) followed. The study confirmed the effectiveness and reliability of portable GC-MS technology in rapid screening and source identification of VOCs in industrial parks, providing scientific basis and data support for establishing a "rapid monitoring-risk warning-precise management" system.

Keywords: Portable gas chromatography-mass spectrometry; Volatile organic compounds; Industrial park; Rapid monitoring

0 引言

随着我国工业化进程的加速, 工业园区已成为国民经济的重要支柱, 但同时也是环境污染的集中排放源。其中挥发性有机物作为园区大气污染的核心组分, 其环境与健康风险日益受到广泛关注。当前我国对园区 VOCs 的监管主要依赖于传统的实验室气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析技术, 该方法虽然定性定量准确, 但存在样品采集、运输、保存及前处理流程繁琐, 分析周期长 (通常为 24-48 小时)、监测成本高昂等固有缺陷。基于此, 本研

究以某综合工业园为研究对象, 引入国产便携式 GC-MS 3100, 旨在建立一套适配园区复杂工况的 VOCs 快速监测方法。

1 园区挥发性有机物快速环境监测实验

1.1 研究背景与意义

工业园区作为 VOCs 控制的重点区域, 为关注的重点, 深度分析此课题, 总结污染源的特点, 提出污染防治策略, 有着重要的意义^[1]。挥发性有机物 (VOCs) 作为园区大气污染的核心组分, 不仅是臭氧 (O₃) 和二次细颗粒

物 ($\text{PM}_{2.5}$) 的关键前体物, 其含有的苯、甲苯、氯乙烯等特征组分还具有致癌、致畸性, 长期暴露会导致园区及周边人群呼吸系统疾病发病率升高^[2]。针对当前园区 VOCs 监测依赖实验室 GC-MS 所导致的周期长、成本高、无法捕捉瞬时污染及应对突发事件等短板, 本实验拟引入便携式 GC-MS 技术。该技术能实现 30 分钟内的现场快速分析, 响应国家“十四五”政策要求, 旨在通过技术验证与数据积累, 为园区构建“快速监测-风险预警-精准治理”体系提供科学依据。

1.2 国内外研究现状

国外对便携式 GC-MS 在 VOCs 监测的研究起步于 20 世纪 90 年代, 美国环保署 (EPA) 已发布 Method 18、Method 8260B 等标准方法, 明确便携式 GC-MS 的仪器性能要求与实验流程^[3]。与国外研究相比, 国内自 2018 年起加速便携式 GC-MS 技术应用, 研究场景从城市大气逐步拓展至园区。但国内研究存在明显缺口, 实验方法学验证不系统, 多数研究仅测定检出限与精密度, 未开展不同温湿度下的实验适应性验证, 导致监测数据在复杂气象条件下可信度存疑; 实验数据与来源解析脱节, 现有研究多停留在 VOCs 浓度统计, 未结合园区产业工艺开展针对性来源分析, 难以支撑精准治污; 仪器国产化适配不足, 实验所用便携式 GC-MS 多为进口设备, 对国产仪器的实验性能研究较少, 不利于技术本土化推广。

1.3 研究目标与内容

研究旨在建立一套适配园区复杂工况的便携式 GC-MS 快速监测方法, 并应用于某综合园区 (含电子、涂装、印刷产业), 以明确其 VOCs 污染特征与来源, 为精准治理提供数据支撑^[4]。研究将优化国产便携式 GC-MS 的核心参数并系统验证其方法学指标, 确保满足监测需求。随后在园区内布设 8 个代表性点位, 开展为期 30 天的连续监测, 以获取 TVOC 浓度水平、超标率及组分构成数据, 识别特征污染物^[5]。基于监测数据, 将深入分析 VOCs 在工作日与周末、昼间与夜间的浓度差异, 以及在生产区、生活区和边界区的空间分布规律, 揭示污染扩散趋势与热点区域。结合园区产业工艺, 采用特征组分比值法, 初步解析生产工艺、交通及生活等主要来源的贡献比例。

2 实验部分

2.1 研究区域概况

研究选取某省一个占地 2.5km^2 的综合工业园为对象, 该园区主导产业为电子、涂装和包装印刷, 生产区集中布局了 12 个 VOCs 储罐^[6]。园区功能分区明确, 南部紧邻车

流量大的城市主干道。研究在亚热带季风气候条件下进行, 期间主导风向为东南风, 平均风速 $1.5\sim 2.5\text{m/s}$, 需同步记录气象数据以分析其对 VOCs 扩散的影响。

2.2 仪器与试剂

研究核心仪器为国产便携式 GC-MS 3100, 配备 EI 源、四极杆分析器和 FID 检测器, 支持现场即时分析。色谱分离采用 HP-5MS 毛细管柱, 样品通过便携式采样泵与 Tenax-TA 吸附管采集^[7]。监测期间, 使用高精度温湿度记录仪和风向风速仪同步记录气象参数。实验所用试剂包括 56 种 VOCs 混合标准气体、色谱纯甲醇、高纯氦气及经老化处理的空白吸附管, 均用于仪器校准、样品分析和质量控制。

2.3 实验方法

实验方法涵盖监测点位布设、样品采集、仪器分析与数据处理四个环节^[8]。采用“网格+重点”法在园区生产区、生活区和边界共设 8 个点位, 分早、中、晚三个时段连续 30 天采集样品。采样使用吸附管, 并同步记录气象参数, 通过空白和平行样进行质量控制。样品由便携式 GC-MS 分析, 经热解吸、程序升温分离后, 通过保留时间和质谱图定性, 外标法定量。数据处理阶段计算各组分及 TVOC 浓度, 参照国标评估超标情况, 并运用统计软件分析不同区域和时段的浓度差异。

3 结果与讨论

3.1 便携式 GC-MS 方法学性能评价

基于实验优化的参数 (HP-5MS 色谱柱、 280°C 解吸温度、外标法定量), 对便携式 GC-MS 的方法学性能进行系统验证^[9]。从检出限来看, 56 种目标 VOCs 的检出限 ($0.012\sim 0.048\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)、精密度 ($\text{RSD} \leq 4.2\%$) 和准确度 (加标回收率 $89.5\%\sim 105.3\%$) 均符合或优于相关标准要求。仪器连续 7 天稳定性良好 (波动 $\pm 3.8\%$), 表明该方法检出限低、可靠性高, 完全满足园区 VOCs 快速、连续监测的技术要求。

3.2 园区 VOCs 污染水平与组成特征分析

实验期间, 园区 TVOC 平均浓度为 $0.82\sim 3.56\ \text{mg}/\text{m}^3$, 整体虽未超标, 但区域差异显著, 呈现生产区浓度最高、生活区次之、边界区最低的分布格局。污染物组分以苯系物和卤代烃为主, 二者合计占比超 65%, 其构成与涂装、电子、印刷等车间的生产工艺高度匹配, 表明园区 VOCs 污染具有明显的“生产区主导、工艺相关”特征。

3.3 园区 VOCs 时空分布规律探讨

园区 VOCs 污染在时空分布上呈现显著规律。时间上, 工作日浓度 ($2.15\ \text{mg}/\text{m}^3$) 远高于周末 ($1.32\ \text{mg}/$

m^3), 昼间 ($2.03 \text{ mg}/\text{m}^3$) 高于夜间 ($1.48 \text{ mg}/\text{m}^3$), 这与生产活动强度及温度、风速等气象条件密切相关。空间上, 浓度呈“生产区>生活区>边界区”的梯度递减, 以涂装车间储罐区 (P2) 为污染核心, 并在东南风作用下向西北方向的生活区扩散, 同时南部边界受交通源叠加影响浓度更高。总体而言, 园区 VOCs 污染以生产区为核心, 其时空分布特征由生产活动、交通排放及气象条件共同决定。

3.4 园区 VOCs 来源初步解析

基于特征组分比值法与园区产业结构, 对 VOCs 来源进行初步解析^[10]。生产工艺源是园区 VOCs 的主要来源, 贡献占比达 58.2%, 其中涂装工艺源贡献突出, 苯/甲苯比值是区分涂装溶剂与化工原料源的关键指标, 当苯/甲苯 < 0.5 时主要来自涂装溶剂, 证实涂装车间溶剂挥发是苯系物的主要来源, 贡献生产工艺源的 45.3%; 电子工艺源是卤代烃的核心来源, 氯乙烯/1,2-二氯乙烷比值 > 0.8 时主要来自电子园区光刻胶、清洗剂挥发 (电子工艺中氯乙烯使用量高于 1,2-二氯乙烷); 印刷工艺源则通过塑料薄膜热封工序释放烯烃类物质, 印刷车间位烯烃占比 (15.2%) 高于其他点位, 且丙烯浓度 ($0.18 \text{ mg}/\text{m}^3$) 显著升高, 贡献生产工艺源的 16.0%。交通源贡献占比为 25.3%, 其特征组分为烷烃与烯烃, 且丙烷/丁烷比值通常为 1.2~1.5 (汽车尾气中丙烷含量略高于丁烷), 实验中主干道旁丙烷/丁烷比值为 1.35, 烷烃占比 (13.6%) 为全园区最高, 且该点位 TVOC 浓度在早高峰 (9:00)、晚高峰 (18:00) 分别较平峰期 (14:00) 升高 18.5%、22.3%, 与主干道车流量变化高度吻合, 证实交通源 (园区内货运车辆 + 主干道社会车辆) 的重要贡献。生活源贡献占比最低 (16.5%), 主要来自食堂油烟 (含烷烃、烯烃) 与员工宿舍溶剂使用, L2 点位 (食堂楼顶) TVOC 浓度在 12:00-13:00 (午餐时段) 出现小高峰 ($1.68 \text{ mg}/\text{m}^3$), 较其他时段升高 23.1%, 且该点位烷烃占比 (12.5%) 高于 L1 点位 (10.2%), 结合食堂烹饪过程中食用油热解会释放烷烃类物质, 可判断生活源的存在, 但对园区整体 VOCs 污染影响较小。园区 VOCs 主要来自生产工艺源 (尤其是涂装与电子工艺), 其次为交通源, 生活源贡献较小, 这一结果为园区精准治理提供明确方向, 需优先管控涂装车间溶剂储罐泄漏、电子车间工艺废气排放, 并优化园区内交通管控。

4 结语

本研究成功构建并验证了一套基于国产便携式 GC-MS 的工业园区 VOCs 快速监测方法, 并将其应用

于某综合工业园的实际监测中, 取得了系统性的研究成果。方法学验证表明, 该国产仪器在检出限、精密度、准确度和稳定性方面均表现出色, 完全满足园区复杂环境下 VOCs 快速、连续监测的技术要求, 为国产高端监测设备在环境领域的应用提供了有力的实证支持。后续研究可在此基础上, 深化便携式 GC-MS 与走航监测、无人机监测等技术的协同应用, 构建“点-线-面”一体化的立体监测网络, 为工业园区乃至城市区域的 VOCs 智慧化管控提供更为坚实的技术支撑。

参考文献:

- [1] 张鹍. 工业园区挥发性有机物污染治理措施[J]. 资源节约与环保, 2021(2):77-78. DOI:10.3969/j.issn.1673-2251.2021.02.042.
- [2] 金涛. 化工园区挥发性有机物污染防治对策研究[J]. 大氮肥, 2023,46(2):138-140. DOI:10.3969/j.issn.1002-5782.2023.02.019.
- [3] 孟慧娟. 工业园区挥发性有机物污染治理措施研究[J]. 中国资源综合利用, 2020,38(3):137-139. DOI:10.3969/j.issn.1008-9500.2020.03.041.
- [4] 阮君. 化工园区挥发性有机物污染治理研究[J]. 广东化工, 2020,47(12):147,158. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2020.12.065.
- [5] 毛丽娜, 杨竟宪, 张冰洁等. 常州市重点工业园区挥发性有机物防治探讨[J]. 绿色科技, 2021,23(12):123-124. DOI:10.3969/j.issn.1674-9944.2021.12.044.
- [6] 李一倬, 方镜尧, 栗泽苑等. 沈阳市某工业园区挥发性有机物活性及来源解析[J]. 环境污染与防治, 2021,43(2):145-149. DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2021.02.002.
- [7] 唐安中, 徐琪珂. 化工园区挥发性有机物污染防治及对策分析[J]. 化工环保, 2021,41(6):768-773. DOI:10.3969/j.issn.1006-1878.2021.06.018.
- [8] 徐宝平, 何丹, 朱剑玲. 江西省化工园区挥发性有机物管控现状及建议[J]. 江西化工, 2021,37(5):15-17. DOI:10.3969/j.issn.1008-3103.2021.05.005.
- [9] 金克洋, 辛道旭, 张瑞等. 武汉化工园区挥发性有机物管控现状及对策建议[J]. 当代化工研究, 2022(15):7-9. DOI:10.3969/j.issn.1672-8114.2022.15.002.
- [10] 高家乐, 乐昊, 盖鑫磊. 南京江北化工园区挥发性有机物走航观测[J]. 环境工程, 2021,39(1):89-95,100. DOI:10.13205/j.hjgc.202101013.