



文章栏目：环境监测技术

DOI 10.12030/j.cjee.202005188

中图分类号 X84

文献标识码 A

曹迅, 陈伟章, 杜华忠, 等. 远距离多通道的无组织排放 VOCs 连续在线监测系统[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 737-745.
CAO Xun, CHEN Weizhang, DU Huazhong, et al. Remote multi-channel continuous online monitoring system for fugitive emissions of VOCs [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 737-745.

远距离多通道的无组织排放 VOCs 连续在线监测系统

曹迅¹, 陈伟章², 杜华忠³, 洪义², 吕金诺², 莫婷², 马琳⁴, 黄正旭^{1,5}, 高伟^{1,5,*}

1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632

2. 广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530

3. 浙江头门港经济开发区综合服务中心, 台州 318000

4. 河南省新乡生态环境监测中心, 新乡 453000

5. 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广州 510632

第一作者: 曹迅(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 质谱仪研发与应用。E-mail: 493909810@qq.com

*通信作者: 高伟(1982—), 男, 博士, 副研究员。研究方向: 质谱仪研发与应用。E-mail: w.gao@hxmass.com

摘要 研制了一套远距离多通道 VOCs 连续采样在线监测系统。监测系统主要由远距离多通道 VOCs 连续采样装置与真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪组成。通过 PAMS 与有机硫标准气体对该系统进行了性能表征测试。结果表明: 各物质连续 7 次实验 RSD \leq 7%; 最优检测限为 0.004 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$; 在 0.01~1.00 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 浓度范围内各物质判定系数大于 0.99; 定量误差在 -13%~25% 之间, 可以满足环境中 VOCs 监测要求。该监测系统采样距离为 500 m, 可在 1 h 内完成 10 个不同点位的采样, 并可对 C₄~C₁₀ 烃类、有机硫化物和苯系物 VOCs 进行在线分析。该系统可应用于化工园区无组织排放 VOCs 的在线监测中。

关键词 远距离; 多个采样通道; 无组织排放; 挥发性有机物; 连续在线监测

挥发性有机污染物 (volatile organic compounds, VOCs) 是指在常温下饱和蒸汽压大于 70 Pa、常压下沸点在 50~260 $^{\circ}\text{C}$ 以内的有机化合物^[1]。VOCs 作为 PM_{2.5} 和 O₃ 的重要前驱体, 会对大气环境和人类健康造成危害^[2-3]。近年来, 工业源 VOCs 排放量有所上升^[4], 已成为我国 VOCs 排放的主要来源^[5]。企业工厂 VOCs 排放除了有组织污染排放源外, 还存在较多的无组织排放源。无组织排放的 VOCs 具有物质种类多、排放无规则、排放总量大等特点, 其连续在线监测难度大, 很难对其进行监测和管理^[6-8]。若对无组织排放 VOCs 的监测不及时, 易造成恶臭扰民、厂界排污纠纷等问题。因此, 对 VOCs 排放集中的区域进行实时无组织排放 VOCs 监测, 及时了解环境中不同位置 VOCs 变化情况, 防止其对环境以及人体健康造成危害, 具有重要意义。

目前, 化工厂 VOCs 监测方式可分为点、线、面 3 大类^[9]。点监测又可以分为离线点监测和在线点监测。离线点监测为利用苏玛罐^[10-11]、气袋^[12-13]和吸附管^[14-15]等采样工具采集某个位置样品, 然后将样品送回实验室进行分析。这种监测方法常规简便, 且所用到的实验室仪器如气相色谱/质

收稿日期: 2020-05-29; 录用日期: 2020-09-14

基金项目: 广州市科技计划项目 (201710010005); 广东省重点领域研发计划项目 (2020B1111360002)

谱联用仪^[16-17]等精度较高、性能优异。然而,该监测方法所采集的样品为某一时段段的 VOCs,其特征不具有时效性;且该方法无法监控区域 VOCs 浓度的长时期时空变化^[18]。在线点监测为 GC-MS^[19-20]、传感器^[21]、便携式 GC^[22]等在线分析仪器对某个位置进行监测分析。这种监测方法通常能够长期自动采样监测,数据具有时效性。但是该方法监测范围单一,难以通过一个位置的 VOCs 组成与浓度情况实时反映该区域所有位置的情况。线监测为开放光路长光程傅里叶变换红外光谱仪^[23]等对直线上最远 1 km 的距离进行监测。线监测方法速度快,范围比点监测要广,数据有时效性,但能够识别的物质较少,且不能对大面积范围进行采样监测。面监测则为红外气体相机^[24]等对最小直径 1 km 范围内的空间进行监测。红外气体相机监测覆盖范围较大,分析速度快,能够连续在线监测,但无法进行组分定性分析。

综上所述,现有 VOCs 点与线监测方法中存在监测覆盖面小,而面监测存在无法对未知污染物进行组分分辨的难题。因此,需要结合点监测所用到的高灵敏度、高分辨率仪器与面监测所覆盖的较大监测范围,进行点面联合在线连续监测。使用单台仪器对大范围多个点位 VOCs 监测的系统有 Sentinel 哨兵系统^[25]等。Sentinel 哨兵系统能够在 1 h 以内监测 50 个不同点位 VOCs,采样直径可达 500 m。但是,该系统检测限为 1~100 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$,无法进行低浓度 VOCs 监测,且只能针对特定物质进行定量分析,无法对未知混合 VOCs 进行定性分析。

为实现单台分析仪器对化工厂多个不同点位的 VOCs 连续在线监测,本课题组使用多管路长距离的采样装置进行连续采样,将采样装置与高性能飞行时间质谱仪搭建为一套远距离多通道 VOCs 连续在线监测系统(以下简称监测系统)。监测系统通过对 PAMS 与有机硫标气的采样分析,得到其性能指标,以期为化工厂 VOCs 在线监测提供参考。

1 监测系统构建与实验方法

1.1 系统原理

远距离多通道 VOCs 连续采样在线监测系统主要由远距离多通道 VOCs 连续采样装置(以下简称采样装置)与真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪(以下简称质谱仪)组成,原理结构示意图如图 1 所示。监测系统从采样到分析需要通过抽气、储气、质谱仪检测 3 步完成。1) 抽气阶段:气体样品从外界依次经过采样管路、储气罐与抽气泵,保障外界气体样品被采集到;2) 储气阶段:在储气罐与外界气压差的作用下,气体样品在储气罐中储存起来,直到储气罐内气压值达到设置的储气气压值,保障储气罐内气体样品恒压进样;3) 质谱仪检测阶段:储气罐内气体进入质谱仪进行检测。储气罐气压值达到设置的检测气压时,质谱仪完成检测,保障质谱仪检测到的气体量一致。监测系统连续运行时,2 个储气罐交替使用,从而提高监测效率。

1.2 采样装置

本研究设计的采样装置需在 1 h 内对 10 个不同点位样品按时间顺序分别采样。每个点位采样时间小于 6 min。采样装置设计如图 2 所示,主要包含采样管、储气罐、气压计、电磁阀等部件。

基于 VOCs 远距离采样的需求,要求采样管路内壁材料本身无 VOCs 物质挥发、对 VOCs 物质吸附性较低。使用聚四氟乙烯材质采样管

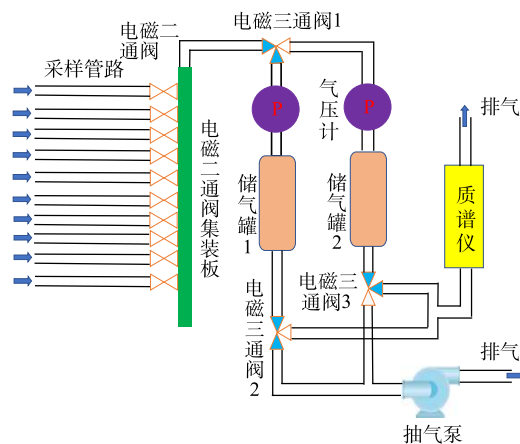


图 1 监测系统原理结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the remote and multiple-channel sampling system

路 (SMC 有限公司, 日本), 聚四氟乙烯采样管对有机物吸附性较小, 能耐腐蚀和老化, 价格比钝化的金属管要便宜。系统设计中要求在较短时间内完成 10 个不同点位的采样, 需要直径较大采样管和功率较大采样泵, 同时要综合考虑选用泵、采样管的体积和价格。选用采样管外径为 6.35 mm, 管壁厚 1 mm, 管长 500 m; 抽气泵 (气海机电制造有限公司, 中国) 最大流量为 $28.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。抽气泵对 500 m 采样管抽气时, 采样管前端在整个采样管中流速最小, 为 $1.9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。500 m 采样管体积为 7.4 L, 以最小流速作为整段采样管流速计算样品经过采样管的时间为 234 s, 能在较短时间内采集到样品。

由于采样装置有 10 个采样通道和 2 个储气通道, 采样装置通过电磁阀开关控制采样顺序。10 个采样通道与 2 个储气通道相连需要多个电磁阀与管路。通过电磁二通阀集装板让不同点位采集到的样品汇集到同一条管路; 从同一条管路进入储气罐, 减少采样装置内的多余管路与阀。

在对远距离空气样品进行采样时, 进样气压较低导致质谱仪灵敏度低, 不同长度采样管采样下进样气压不一致, 质谱仪难以定量分析。采样过程中需要监测储气罐内气压变化, 从而得知进样气压与进样量, 本研究使用气压计来记录储气罐的气压变化情况。用 2 L 储气罐 (世伟洛克公司, 美国) 能够储存气体并在恒定气压值下进行样测。质谱仪采样时流量为 $0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 信号强度稳定时间约为 10~15 s, 信号强度稳定后需要再采样 10~15 s 进行检测, 即整个采样检测时间最多需要 30 s。质谱仪开始采样时, 储气罐内气压为 101 kPa, 在采样 30 s 后, 储气罐中气压为 81 kPa。检测系统可在 45 min 内完成对 10 个不同点位的在线分析。

1.3 质谱仪

本研究选用真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪 (广州禾信仪器股份有限公司, 中国) 作为 VOCs 分析器, 其性能与原理已有多篇相关报道^[26-27]。该质谱仪能够对多种 VOCs 进行定性定量分析, 响应时间为秒级。

1.4 仪器样品与条件

实验仪器: 本课题组自主研发的远距离多通道 VOCs 连续采样在线监测系统; 4010L 型气体动态稀释仪 (Sabio 公司, 美国); BMSN-2 氮气气体纯化器 (安捷伦科技有限公司, 美国)。

监测样品: 浓度为 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的 57 种组分 PAMS 标准气体 (大连大特气体有限公司, 中国); 浓度为 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的 9 种组分有机硫标准气体 (大连大特气体有限公司, 中国); 纯度为 99.999% 氮气 (广州粤佳气体有限公司, 中国)。

监测条件: 氮气前装有氮气纯化器过滤杂质, $1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 浓度的标准气体通过气体动态稀释仪进行稀释, 稀释仪流量为 $2.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。每次样品检测之间监测系统用氮气进行吹洗 30 min。采样装置抽气时间 260 s, 储气气压值为低于标准大气压 20 kPa, 检测气压值为低于标准大气压 33 kPa。

1.5 监测系统性能表征

对监测系统进行性能表征以获得稳定性、检测限、线性、残留影响、信号强度衰减率、定量误差等性能指标。监测系统有 500 m 长采样管, 每次从采样端对监测系统进行校准会耗费大量的标气与氮气, 且在外场进行监测时, 对不同位置的采样端口进标气校准费时费力, 可通过对质谱仪端校准代替监测系统采样端校准, 监测系统采样端校准方式需要对系统的样品残留和信号衰减

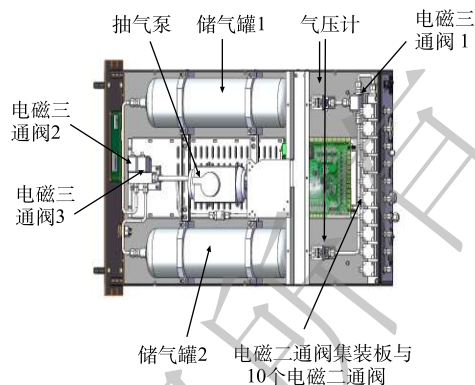


图 2 采样装置设计图

Fig. 2 Schematic of the sampling system

情况进行计算。

500 m 采样管中样品残留会在采样过程中被洗脱出来, 进而影响分析结果; 500 m 管中有样品残留, 且进样气压值低于标准大气压, 监测系统采样端进样时检测到的信号强度会低于质谱仪端进样分析时信号强度。需对监测系统的残留影响与信号强度衰减率进行测试, 得到信号强度转换的指标。

残留影响是残留在采样过程中洗脱出来的信号强度占原样品信号强度的百分比。监测系统的残留影响由式 (1) 计算得到。

$$S_i = \frac{I_i}{M} \quad (1)$$

式中: S_i 为第 i 次 VOCs 残留影响; I_i 为监测系统第 i 次吹洗氮气时的信号强度; M 为监测系统检测 VOCs 时的信号强度。

信号强度衰减率是 VOCs 经过监测系统时对于 SPI-MS 直接检测 VOCs 时的减少程度与 SPI-MS 直接检测 VOCs 时的比值。信号强度衰减率计算公式如式 (2) 所示。

$$D = \frac{y - M}{y} \quad (2)$$

式中: D 为信号强度衰减率; y 为 SPI-MS 直接检测 VOCs 时信号强度; M 为监测系统检测 VOCs 时的信号强度。

2 结果与讨论

2.1 监测系统的稳定性、线性分析、检测限

用监测系统对 $0.06 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ PAMS 与有机硫标准气体分别进行重复采样, 并分析 7 次, 分别计算各质荷比物质的相对标准偏差, 得到 PAMS 标准气体和有机硫标准气体稳定性结果 (见表 1)。由表 1 中可知, 所有物质 $\text{RSD} \leq 7\%$ 。

从低浓度到高浓度依次检测标气, 其中 PAMS 标准气体梯度浓度为 0.02、0.06、0.10、0.17、0.24、0.31 及 $0.38 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。有机硫标准气体梯度浓度为 0.01、0.06、0.17、0.24、0.31、0.45 及 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。对 PAMS 标准气体中的 15 种质荷比物质和有机硫标准气体中的 5 种质荷比物质进行分析得到回归方程和判定系数, 其结果列于表 1。由表 1 可知, 所有物质判定系数均大于 0.99。

监测系统分别对 $0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ PAMS 和氮气进行采样分析, 得到 PAMS 标准气体中 15 种质荷比物质信号强度与本底噪声。同样条件下, 分别对 $0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 有机硫和氮气进行采样分析, 得到有机硫标准气体中 5 种质荷比物质信号强度与本底噪声。PAMS 标准气体中苯质谱图如图 3(a) 所示, 苯离子信号强度变化图如图 3(b) 所示。根据检测限的信噪比为 3 来计算各物质检测限^[28], 检测限计算结果列于表 1, 结果表明各物质在浓度为 $0.013 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上均能检测到, 最优检测限为 $0.004 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2.2 监测系统的残留影响、信号强度衰减率的变化、定量误差分析

监测系统对 PAMS(浓度 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) 或有机硫标准气体(浓度为 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) 进行采样分析, 并用纯净氮气连续清洗系统 15 次, 通过公式 (1) 计算可得各物质的残留影响 (见图 4)。分析图 4 数据发现, 20 种物质在氮气吹洗第 7 次后残留影响可降至 1% 以下。

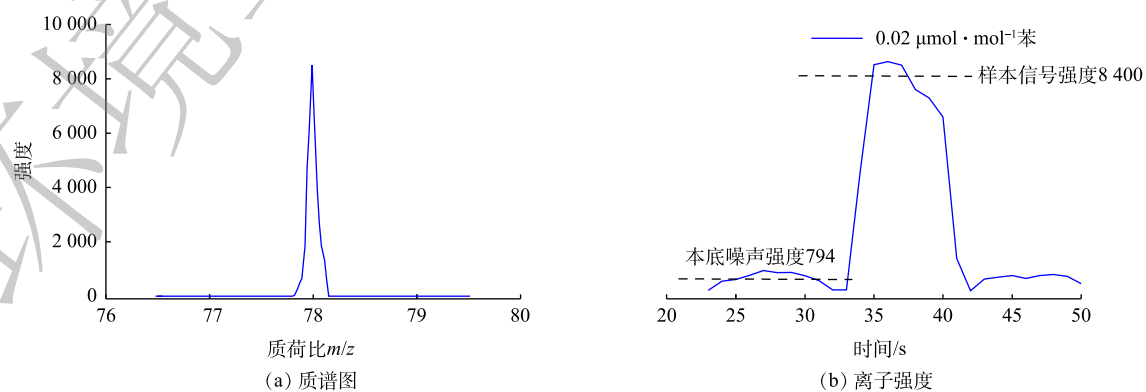
监测系统对 PAMS(浓度 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) 或有机硫标准气体(浓度为 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) 与氮气交替分别进行采样分析, 一共 7 次。通过公式 (1), 计算得到 20 种物质的残留影响。PAMS 与有机硫标准气体中 20 种物质残留影响及波动范围如图 5 所示, 图 5 中各物质序号与表 1 一致。由图 5 中数据可知, 监测系统中所有物质的残留影响在 1%~33%, 整个监测系统的残留影响波动范围小于 10%。

用质谱仪对 PAMS(浓度 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) 与有机硫标准气体(浓度为 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) 进行了分析,

表 1 PAMS 标气稀释样品性能测试结果

Table 1 Test results of PAMS diluted sample

序号	化合物	相对标准偏差	检测限/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$	回归方程	判定系数
1	2-丁烯	4%	0.004	$y = 249.551x + 2\ 420.425$	0.996 4
2	异戊二烯	5%	0.007	$y = 95.257x + 905.937$	0.998 0
3	戊稀	4%	0.004	$y = 361.425x + 3\ 362.243$	0.996 8
4	苯	3%	0.009	$y = 465.552x + 283.246$	0.998 1
5	甲基环己烷、1-己烯	6%	0.011	$y = 232.521x + 1\ 037.603$	0.995 8
6	甲苯	3%	0.006	$y = 892.119x + 2\ 894.267$	0.997 5
7	甲基环己烷	3%	0.012	$y = 158.074x + 1\ 246.552$	0.997 9
8	正庚烷	7%	0.013	$y = 86.066x + 671.171$	0.999 4
9	苯乙烯	3%	0.005	$y = 2\ 005.573x - 13\ 254.431$	0.998 9
10	乙苯、二甲苯	2%	0.005	$y = 6\ 558.624x - 28\ 344.486$	0.999 6
11	甲基庚烷、正辛烷、三甲基戊烷	4%	0.004	$y = 219.464x - 113.732$	0.999 2
12	丙苯、乙基甲苯、三甲基苯	2%	0.005	$y = 16\ 219.341x - 146\ 784.243$	0.999 4
13	正壬烷	3%	0.010	$y = 147.171x + 1\ 295.787$	0.999 1
14	二乙基苯	2%	0.010	$y = 3\ 837.434x - 61\ 056.438$	0.996 3
15	正癸烷	4%	0.010	$y = 217.974x - 372.583$	0.999 1
16	甲硫醇	4%	0.004	$y = 184.071x + 5\ 440.735$	0.998 6
17	甲硫醚、乙硫醇	5%	0.007	$y = 687.545x + 8\ 349.737$	0.998 8
18	二硫化碳、丙硫醇	4%	0.004	$y = 507.624x + 6\ 444.181$	0.997 5
19	乙硫醚、丁硫醇	3%	0.009	$y = 1\ 890.564x + 10\ 091.348$	0.998 1
20	二甲基二硫醚	6%	0.011	$y = 6\ 656.976x + 53\ 850.376$	0.998 0

图 3 $0.02\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 苯质谱图与离子强度变化图Fig. 3 Mass spectrum and intensity-time profile of $0.02\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ of benzene gas standard

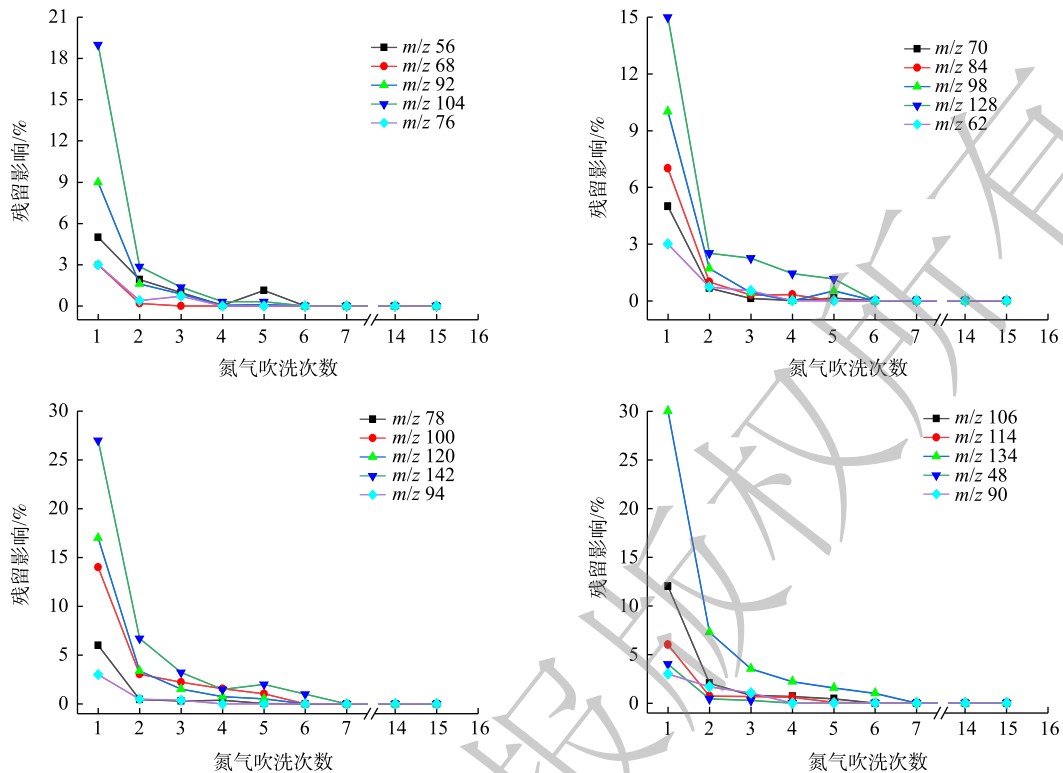
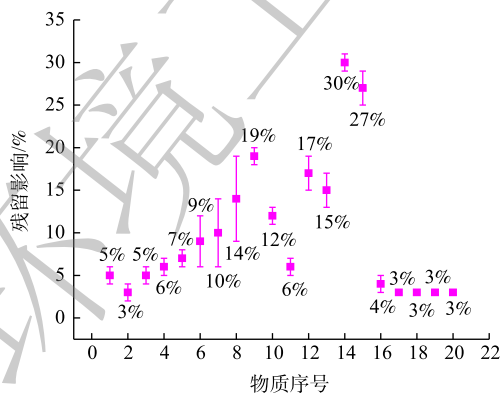
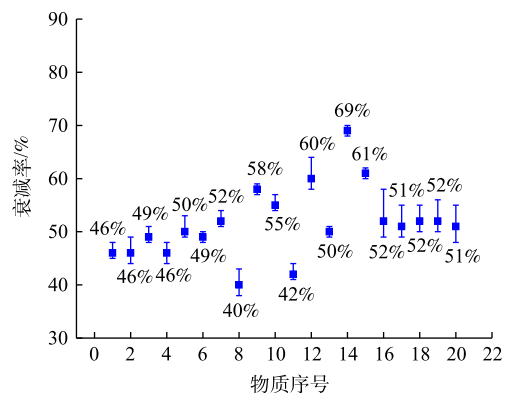


图4 残留累计影响

Fig. 4 Cumulative residual impact

经7次后得到无衰减的VOCs信号强度。再用监测系统对相同条件的PAMS与有机硫标准气体分别进行采样分析,7次后得到衰减后的VOCs信号强度。最后,通过式(2)计算得到20种物质各自的信号强度衰减率。PAMS与有机硫标准气体中20种物质信号强度衰减率以及波动范围的分析结果如图6所示,图中各物质序号与表1一致。由图6数据分析可知,所有物质信号强度衰减率在28%~70%,各物质信号强度衰减率的波动范围小于12%。

定量误差分析方式:监测系统监测到的信号强度(M_n)转换为SPI-MS直接检测时的信号强度(y),再使用表1中各SPI-MS线性公式计算得到各物质浓度。定量公式如(3)所示。

图5 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ PAMS与有机硫标气残留影响测试结果Fig. 5 Effect of $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ PAMS and organic sulfur standard gas residue test results图6 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ PAMS与有机硫标气信号强度衰减率测试结果Fig. 6 Test results of $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ PAMS and organic sulfur standard gas intensity decay rate

$$y = \frac{M_n - \sum_{i=1}^6 M_{n-i} \cdot S_i}{1 - D} \quad (3)$$

式中: y 为 SPI-MS 直接检测时的信号强度; M_n 为监测系统第 n 次检测的信号强度; S_i 为第 i 次 VOCs 残留影响; $\sum_{i=1}^6 M_{n-i} \cdot S_i$ 为 VOCs 残留信号强度; D 为 VOCs 信号强度衰减率。

利用该监测系统分别对 $0.17 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ PAMS 与有机硫标准气体进行了连续监测。分析了 PAMS 与有机硫标准气体的定量误差 (见表 2), 结果表明, 各物质定量误差为 $-13\% \sim 25\%$ 。

表 2 定量误差测试结果
Table 2 Quantitative error test results

序号	化合物	定量误差	序号	化合物	定量误差
1	2-丁烯	$-10\% \sim -1\%$	11	甲基庚烷、正辛烷、三甲基戊烷	$-3\% \sim 13\%$
2	异戊二烯	$-6\% \sim 5\%$	12	丙苯、乙基甲苯、三甲基苯	$11\% \sim 25\%$
3	戊稀	$-6\% \sim 8\%$	13	壬烷	$-1\% \sim 16\%$
4	苯	$-7\% \sim 3\%$	14	二乙基苯	$14\% \sim 21\%$
5	甲基环己烷、1-己烯	$8\% \sim 12\%$	15	正癸烷	$10\% \sim 20\%$
6	甲苯	$-10\% \sim 7\%$	16	甲硫醇	$1\% \sim 4\%$
7	甲基环己烷	$-4\% \sim 12\%$	17	甲硫醚、乙硫醇	$3\% \sim 8\%$
8	正庚烷	$-13\% \sim 4\%$	18	二硫化碳、丙硫醇	$1\% \sim 4\%$
9	苯乙烯	$1\% \sim 16\%$	19	乙硫醚、丁硫醇	$3\% \sim 7\%$
10	乙苯、二甲苯	$3\% \sim 19\%$	20	二甲基二硫醚	$1\% \sim 10\%$

3 结论

1) 本研究研制的远距离多通道 VOCs 连续采样在线监测系统采样距离可达 500 m, 并可在 1 h 内完成 10 个不同点位的采样, 对于范围较大的化工园区可以使用单台质谱仪在较短时间内完成多个点位的连续在线监测。

2) 该系统可实现对 $C_4 \sim C_{10}$ 烃类、有机硫化物和苯系物定性定量分析; 所测全部物质 $RSD \leq 7\%$; 监测系统最优检测限为 $0.004 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; 在浓度为 $0.01 \sim 1 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时各物质判定系数大于 0.99; 定量误差为 $-13\% \sim 25\%$ 。定量误差为 $-13\% \sim 25\%$, 可以满足 VOCs 成分复杂多变的化工园区检测要求。

参考文献

- [1] 李玉桂. VOC与涂料配方[J]. 企业科技与发展, 2010(22): 50-51.
- [2] DERWENT R G, JENKIN M E, UTEMBE S R, et al. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(16): 3374-3381.
- [3] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12/13/14): 2063-2101.
- [4] 杨利娟. 我国工业源 VOCs 排放时空分布特征与控制策略研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [5] LIU Y, XIE Q, LI X, et al. Profile and source apportionment of volatile organic compounds from a complex industrial park[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2019, 21(1): 9-18.
- [6] 蔡琢, 蒋军成, 丁晓晔. 化工园区安全及环境危险性分析[J]. 工业安全与环保, 2008, 34(1): 24-26.

- [7] 李佳羽, 刘利民, 韩建华, 等. 典型化工园区 VOCs 排放控制技术的评价[J]. 化工进展, 2016, 35(4): 1250-1256.
- [8] 何梦林, 肖海麟, 陈小方, 等. 化工园区基于排放环节的VOCs排放特征研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(1): 38-48.
- [9] 张珊, 高松, 崔虎雄, 等. 上海市典型化工园区 VOCs 特征及臭氧生成潜势分析[J]. 安徽农学通报, 2016, 22(15): 71-72.
- [10] WEI W, CHENG S, LI G, et al. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 89: 358-366.
- [11] 贾记红, 黄成, 陈长虹, 等. 炼焦过程挥发性有机物排放特征及其大气化学反应活性[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5): 905-912.
- [12] 刘锦, 王秀艳, 杨文, 等. 天津临港石化企业VOCs排放特征及环境影响[J]. 环境科学研究, 2018, 31(2): 215-220.
- [13] 展先辉, 仝东超, 邵艳珊, 等. 挥发性有机物采样方法的综合评价[J]. 天津理工大学学报, 2015, 31(4): 61-64.
- [14] GUO F Y, LIU X Y, CHENG X J, et al. Study on VOCs emission characteristic of a petrochemical enterprise in Tianjin Lingang[J]. *Chinese Environmental Science*, 2017, 37(6): 2072-2079.
- [15] ELBIR T, CETIN B, CETIN E, et al. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of Izmir, Turkey[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, 133(1/2/3): 149-160.
- [16] 何秋生, 王新明, 赵利容, 等. 炼焦过程中挥发性有机物成分谱特征初步研究[J]. 中国环境监测, 2005, 21(1): 61-65.
- [17] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 天津滨海新区工业源VOCs及恶臭物质排放特征[J]. 中国环境科学, 2011, 31(11): 1776-1781.
- [18] NA K, KIM Y P. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(15): 2603-2614.
- [19] 黄梁, 梁胜文, 胡柯, 等. 空气中挥发性有机物在线监测系统运维及质控问题探讨[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(S1): 282-285.
- [20] 何丽. 成都城区大气挥发性有机物污染特征及来源研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- [21] 苏爱华. 环境空气VOC在线监测系统在化工业园区环境监测中的应用研究[J]. 环境科学与管理, 2018, 43(11): 97-101.
- [22] PACE C, KHALAFW, LATINO M, et al. E-nose development for safety monitoring applications in refinery environment[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 47: 1267-1270.
- [23] 张欢, 张晶晶. 固相微萃取/便携式气相色谱质谱联用仪在大气分析中的应用[J]. 环境研究与监测, 2016, 29(3): 41-43.
- [24] GRIFFITHS P R, SHAO L, LEYTEM A B. Completely automated open-path FT-IR spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393(1): 45-50.
- [25] 庄义成, 徐波, 彭永强, 等. 工业区VOC控制与空气质量自动监测[C]//中国仪器仪表学会分析仪器分会、中国仪器仪表行业协会分析仪器分会、中国仪器仪表学会环境与安全检测仪器分会. 高效、优质、低耗、安全、环保: 第6届中国在线分析仪器应用及发展国际论坛暨展览会论文集. 2013: 14.
- [26] 霍蕾, 高伟, 苏海波, 等. 高灵敏 VOCs 在线真空紫外单光子电离飞行时间质谱仪的研制[J]. 质谱学报, 2018, 39(2): 171-179.
- [27] 谭国斌, 高伟, 黄正旭, 等. 真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪的研制[J]. 分析化学, 2011, 39(10): 1470-1475.
- [28] GAO W, TAN G, HONG Y, et al. Development of portable single photon ionization time-of-flight mass spectrometer combined with membrane inlet[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 334: 8-12.

(本文编辑: 靳炜, 郑晓梅)

Remote multi-channel continuous online monitoring system for fugitive emissions of VOCs

CAO Xun¹, CHEN Weizhang², DU Huazhong³, HONG Yi², LYU Jinnuo², MO Ting², MA Lin⁴, HUANG Zhengxu^{1,5}, GAO Wei^{1,5,*}

1. Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Guangzhou Hexin Instrument Co. Ltd., Guangzhou 510530, China

3. Comprehensive Service of Zhejiang Touden Port Economic Development Zone, Taizhou 318000, China

4. Henan Xinxiang Ecological Environment Monitoring Center, Xinxiang 453000, China

5. Guangdong Provincial Engineering Research Center for On-Line Source Apportionment System of Air Pollution, Guangzhou 510632, China

*Corresponding author, E-mail: w.gao@hxmass.com

Abstract In this study, an online remote and multi-channel VOC monitoring system is developed. The monitoring system is mainly composed of a remote and multi-channel continuous sampling device and a vacuum ultraviolet single-photon ionization time-of-flight mass spectrometer. The system was characterized by PAMS and organic sulfur standard gases. Results showed that the RSD ($n=7$) of each substance was less than 7% and the detection limit was $0.004 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. The linear range was $0.01\sim 1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ and the determination coefficient of each substance was greater than 0.99. The quantitative error is between -13% and 25%, which meets the monitoring requirements of VOCs in the environment. By using the monitoring system, analysis of samples from 10 different sampling points can be completed within 1 h; the sampling sites were 500 m away from the monitoring site. On-line analysis of $\text{C}_4\sim\text{C}_{10}$ hydrocarbons, organic sulfides and benzene VOCs have been successfully demonstrated. This study has broad application prospects in the monitoring of fugitive emissions of VOCs in chemical parks.

Keywords remote; multiple sampling channels; fugitive emission; volatile organic compounds; continuous on-line monitoring