

附件2

ICS 点击此处添加 ICS 号

点击此处添加中国标准文献分类号

DB33

浙江省地方标准

DB XX/ T****—XXXX

固定污染源废气 挥发性有机物
监测技术规范

The technical specification for monitoring of volatile organic compounds emitted
from stationary source

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

浙江省市场监督管理局 发布

目 次

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	2
4 检测流程.....	3
5 测定项目的确定.....	4
6 监测方法的选择.....	4
7 采样技术要求.....	5
8 样品的运输和保存.....	6
9 实验室分析.....	7
10 结果与计算.....	7
11 质量保证与质量控制.....	7
附 录 A（规范性附录） 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法.....	9
附 录 B（规范性附录） 固定污染源废气 总挥发性有机物的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法.....	12
附 录 C（规范性附录） 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式气相色谱-质谱法.....	15
附 录 D（资料性附录） 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃标准监测方法表.....	19
附 录 E（资料性） 固定污染源废气特征项目标准监测方法表.....	20

前 言

为改善区域大气环境质量，保护人体健康和生态环境，加强浙江省固定污染源废气挥发性有机物监测的监督管理，规范特征因子的便携式监测技术要求，根据《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《浙江省大气污染防治条例》等法律和法规，制定本标准。

本标准按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本标准由浙江省生态环境厅提出并归口。

本标准起草单位：浙江省生态环境监测中心、×××××。

本标准主要起草人：×××、×××、×××、×××、×××。

固定污染源废气挥发性有机物监测技术规范

警告：挥发性有机物属易燃物质，其中部分属有毒物质，配制标准样品和保存时应注意安全。在有可能发生爆炸的环境采样时，要特别注意采样仪器和操作的安全性。

1 范围

本标准规定了浙江省固定污染源废气挥发性有机物（以下简称VOCs）检测过程中的项目确定、监测方法选择、样品运输与保存、数据处理、质量保证和质量控制要求等技术内容。

本标准适用于浙江省固定污染源VOCs的有组织和无组织排放监测，不适用于泄漏和敞开液面排放挥发性有机物的检测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GBZ/T 160.62 工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物
- GB 3836.1~15 爆炸性气体环境用电气设备系列标准
- GB/T 14675 空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法
- GB/T 15516 空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法
- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
- HJ/T 1 气体参数测量和采样的固定位装置
- HJ/T 32 固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林分光光度法
- HJ/T 33 固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法
- HJ/T 34 固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法
- HJ/T 38 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法
- HJ/T 39 固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ 66 大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法
- HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）
- HJ/T 397 固定源废气监测技术规范
- HJ 583 环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法
- HJ 584 环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法
- HJ 604 环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法
- HJ 638 环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法
- HJ 644 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法
- HJ 645 环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法
- HJ 683 空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法
- HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法
- HJ 734 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固定相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法

- HJ 759 环境空气 挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法
HJ 905 恶臭污染环境监测技术规范
HJ 1012 环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法

3 术语和定义

下列术语与定义适用于本标准。

3.1

挥发性有机物 volatile organic compounds (VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物。

3.2

总挥发性有机物 total volatile organic compounds (TVOC)

采用规定的监测方法，对废气中的单项VOCs物质进行测量，加和得到VOCs物质的总和，以单项VOCs物质的质量浓度之和计；实际工作中，按本标准附录对废气中的特征VOCs物质进行测量，加和得到VOCs物质的总量，其它被检测出的物质以甲苯定量参与总量计算。

3.3

总烃 total hydrocarbons (thc)

指在附录A便携式气相色谱法规定的测定条件下，在氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和（除另有说明，结果以碳计）。

3.4

非甲烷总烃 non-methane hydrocarbons (NMHC)

在HJ 38、HJ 604规定的条件下，氢火焰离子化检测器上有响应的除甲烷外的其它气态有机化合物的总和（除另有说明，结果以碳计）。

3.5

特征有机污染物 special organic pollutants

指行业标准、综合标准或环境管理要求监测的特征有机污染物。

3.6

现场直读监测 on site direct reading environment monitoring

指在固定污染源采样点位，使用分析仪器自带的采样系统进行采样，得出检测结果的监测方法。

3.7

现场采样监测 on site sampling environment monitoring

指使用采样器具，在固定污染源采样点位采样完成后，将样品转移到附近安全区域使用分析仪器进行分析，得出检测结果的监测方法。

3.8

便携式气相色谱法校准量程 portable gas chromatography calibration range

为单点校准用标准气体浓度值（若多点校准为校准用最高标准气体浓度值）。校准量程的选择要适当，所测气态污染物平均浓度应在校准量程的20%-100%之间，不得超过校准量程。

3.9

校准确定标准样品 calibration verification standards

指浓度在校准曲线中间点附近的标准气体、用于确认校准曲线的有效性。

3.10

内标 internal standards

指样品中不含有，但其物理化学性质与待测目标物相似的物质。一般在样品分析之前加入，用于目标物的定量。

3.11

标准方法(即仲裁方法) standard method (arbitration method)

按环境质量标准或污染物排放标准中选配的分析方法或新发布的国家标准、行业标准或地方标准方法进行选择。

3.12

等效方法 equivalent method

等同采用由国际标准化组织（简称ISO）或其他国家环保行业规定或推荐的标准方法。

4 检测流程

样品检测工作流程见图1。

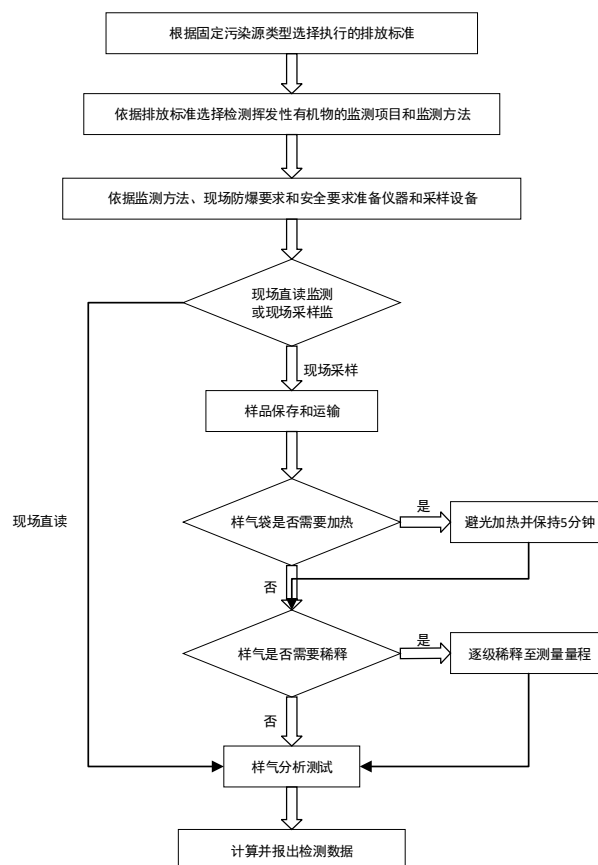


图1 样品检测流程示意图

5 测定项目的确定

5.1 综合项目

是指NMHC或TVOC，是评估固定污染源排放挥发性有机物状况的综合性检测项目。

5.2 特征项目

是指行业标准、综合标准或环境管理要求监测的特征有机污染物，确定特征项目时应选取强制性原则，代表性原则和一致性原则。

5.2.1 强制性原则

特征项目应根据固定污染源所属行业，优先依据国家标准和浙江省相关行业标准、综合排放标准选择测定项目，若国家标准与地方标准测定项目不一致的，应增加国家排放标准的测定项目。

5.2.2 代表性原则

测定项目应具有代表性，应根据固定污染源使用原料、产品或稳定中间产物中挥发性有机物种类及其排放特征，优先选择浓度较高、毒害较大、排放量大和反应活性高的有机物作为测定目标化合物。

5.2.3 一致性原则

同一行业或同类型固定污染源的目标化合物选择应尽量保持一致。

6 监测方法的选择

6.1 测定项目分析方法的选择原则

挥发性有机物测定项目的分析方法首先选择标准方法，然后再选择其它等效方法。

6.2 非甲烷总烃或TVOC的监测方法

6.2.1 非甲烷总烃或TVOC的标准监测方法见附录A、附录B、附录C和附录D，国家再行发布的空气和废气非甲烷总烃或总烃分析方法同等选用。

6.2.2 监测点位区域为非危险场所，应优先选择现场检测法，具体要求如下：

1) 正常生产周期内，若排气筒排放时间大于1h的，在1h内以等时间间隔监测至少3次，取多次测定值的平均值作为测试结果；或者连续测试1h，以1h测试的平均值作为测试结果。

2) 正常生产周期内，若排气筒的排放为间歇性排放，排放时间大于10min且小于1h的，可以在排放时段内以等时间间隔测试至少2次，取多次测定值的平均值作为测试结果；或者在排放时段内连续测试，以测试的平均值作为测试结果。

3) 正常生产周期内，若排气筒的排放为间歇性排放，排放时间小于等于10min的，应在排放时段内连续测试，以测试的平均值作为测试结果。

6.2.3 监测点位区域为有防爆保护安全要求或防爆保护安全要求未明确的危险场所，选用GB 3836.1中规定的本质安全型（ia或ib类）监测设备进行现场直读监测、否则采用现场采样监测，采样方法按HJ 732执行，样品采集完成后，在最近的安全区域使用分析仪器进行测量，使用现场采样监测时，应平行测量至少3组测试数据的平均值作为测试结果。

6.2.4 特定情况下必须采用实验室分析方法时，需注明原因。使用实验室分析方法时，按 HJ 732 进行采样，然后尽快送往实验室进行测量，实验室分析时应平行测试三次，其相对偏差应小于 30%，计算其平均值作为小时浓度，否则应重新测试。

6.3 特征项目的监测方法

固定污染源废气特征项目方法标准见附录E，具体项目见相关国家和地方排放标准。

7 采样技术要求

7.1 现场监测方案

固定污染源现场监测方案的制定、监测条件的准备、对污染源的工况要求应符合HJ/T 397的有关规定。

7.2 有组织排放

7.2.1 监测/采样点位布设

1) 有组织废气排放源的采样点位布设，符合GB/T 16157和HJ/T 397的规定。应取靠近排气筒中心作为采样点，采样管线应为不锈钢、石英玻璃、聚四氟乙烯等低吸附材料，并尽可能短。

2) 计算废气处理设施去除效率时，在处理设施进出口设置监测点位，同时监测。

3) 当对固定污染源VOCs废气排放进行验收监测、监督性监测时，应优先选择排放浓度高、废气排放量大的排放口及其排放时段。若存在工艺过程、原料来源、污染物种类、治理措施都相同的多个排放口，监测执行《建设项目竣工环境保护验收技术指南 污染影响类》6.3.4节内容。

7.2.2 监测口及监测平台

有组织废气排放源的监测口和监测平台设置应符合HJ/T397的规范要求。

7.2.3 监测/采样频次及时段

1) 有组织排放源应在生产工况、排放状况比较稳定的情况下进行监测或采样，监测或采样时间与间歇生产启停时间相同，连续监测或采样时间不少于10分钟，气袋采气量应不小于1升；以等时间间隔监测/采集至少3个样品，测试平均值。

2) 对于有机物储罐类排放监测，应在其加注、输送相对集中时监测；在测试VOCs处理效率时，应避免在装置或设备启动等不稳定工况条件下监测。

3) 当对污染事故排放进行监测时，应按需要设置监测频次及时段，不受上述要求限制。

7.2.4 监测设备与采样器具

1) 使用现场直读方法监测非甲烷总烃的监测设备应符合HJ1012中对非甲烷总烃监测设备的要求。

2) 使用现场直读方法监测TVOC的监测设备应符合附录B、附录C中的要求。

3) 使用气袋采样的器具应符合HJ732中对气袋的质量控制要求。

7.2.5 样气监测/采集

1) 使用现场直读方法监测非甲烷总烃应按照附录A中的技术规定执行。

2) 使用现场直读方法监测TVOC应按照附录B、附录C中的技术规定执行。

3) 使用气袋采样时应按照HJ 732中的技术规定执行, 便携式分析仪器分析气袋中的样品时, 可适当减少进样体积。

4) 特征项目有机污染物的采样方法、采气量应按照其标准方法的规定执行。

7.2.6 安全防护要求

固定污染源挥发性有机物的现场采样和检测工作环境中可能存在爆炸性或有毒有害有机气体, 现场监测人员应做好安全防护工作。

——污染源单位应向现场检测或采样人员详细说明处理设施及排放源附近所有可能的安全生产问题, 必要时应进行现场安全生产培训。

——现场采样或测试时应严格执行现场作业的有关安全生产规定, 若现场监测区域为有防爆要求的危险场所, 固定污染源企业应为检测人员提供相关报警仪, 并安排安全员负责现场指导, 确保采样操作和仪器符合安全要求。

——采样或检测人员应正确使用各类个人劳动保护用品, 尽量在从采样口的上风向进行采样或检测。

7.3 无组织排放

7.3.1 监测/采样点位布设

1) 厂界无组织排放监控点的数目和设置, 按HJ/T 55执行。

2) 厂区生产设施(车间)在带有集气系统的密闭工作间内完成, 无组织排放监测点设置在密闭工作间(厂界)外1米, 最低高度1.5米处, 监测点的数量不少于3个, 并选取浓度最大值。

3) 生产工序未在密闭工作间内完成, 无组织排放监控点设置在生产设备外1米, 最低高度1.5米处, 监控点的数量不少于3个, 并选取浓度最大值。

7.3.2 监测/采样频次及时段

1) 无组织排放源应在排放时段内实行连续监测不少于10分钟作为平均浓度; 使用采样罐采样时应恒流采样20分钟以上; 使用吸附管采样时应恒流采样45分钟以上; 以等时间间隔监测/采集至少3个样品, 测平均值。

2) 对无组织排放的采样, 有条件时应优先使用内壁经惰性化处理的采样罐, 采样罐的清洗和采样、真空度检查、流量控制器安装与气密性检查应按照HJ 759中的规定执行。

3) 当无组织排放或厂界的VOCs质量浓度较低时, 可适当延长吸附管采样时间; 分析方法灵敏度高, 可适当减少采样时间; 采样量(体积)应不低于相关标准中方法检出限的采样体积; 浓度较高时可适当减少吸附管的采样流量和采样时间。

8 样品的运输和保存

8.1 气袋, 对于用气袋法采集好的样品应常温避光保存。在采样现场样品必须逐件与样品登记表、样品标签和采样记录进行核对, 核对无误后分类装箱。运输过程中严防样品的损失、受热、混淆和粘污。样品应尽快送到实验室, 记录好采样、交接、分析时间。

8.2 吸附管, 用吸附管采样后, 立即用密封帽将采样管两端密封, 4°C避光保存, 7日内分析完毕。

8.3 采样罐, 在常温下保存, 采样后尽快分析, 20天内分析完毕。

8.4 冷链或常温运输的样品应在实验室内恢复至常温或加热后再行测定。

9 实验室分析

9.1 在高温、高湿、高浓度排放口采集的样品，为减少挥发性有机物在气袋内凝结、吸附对测试结果的影响，分析测试前应将样品气袋避光加热并保持 5 分钟，待样品混合均匀后再快速取样分析，气袋加热温度应比废气排放温度或露点温度高 10°C，但最高不超过 120°C。

9.2 实验室分析方法按附录 D、附录 E 执行。

10 结果与计算

10.1 VOCs 污染物的排放浓度应折算为干基标准状态，“排放浓度”计算方法见 HJ/T 397 等相关技术标准要求，结果单位为 mg/m³。

10.2 报出数据的有效数字的计算修约规则按 GB/T8170 执行。

10.3 平行样的测定结果用平均数表示，低于分析方法检出限的测定结果以“未检出”报出，以检出限的一半参与排放量计算。

10.4 TVOC 排放浓度计算，附录 B、附录 C 所列物质（包括但不限于）需准确定量，附录 B、附录 C 未列出物质（有标准分析方法的除外）以甲苯定量计算，见下式：

$$C_{\text{TVOC}} = \sum C_1 + \sum C_2$$

式中：C_{TVOC}——TVOC 排放浓度；

C₁——准确定量的 VOCs 浓度；

C₂——以甲苯定量的 VOCs 浓度。

11 质量保证与质量控制

11.1 现场监测质量保证与质量控制

11.1.1 用于现场监测的便携式分析仪器必须按期送计量部门进行检定，检定合格，取得检定证书后方可用于监测工作。

11.1.2 用于现场监测的仪器，分析仪器开机稳定后，应先测量零点进行仪器调零，再测量标准气体检查校准点，若示值误差超过 5%，则用标准气体进行仪器校准，校准后再次测量标准气体，直至满足要求。

11.1.3 用于现场监测的仪器，需定期检查加热采样枪和过滤器的受污染程度，需及时清洁或更换以保证测量结果的准确性。

11.2 现场采样质量控制与质量保证

11.2.1 在固定污染源采集气袋样品，采样前应严格检查全部采样系统的密封性，泄露检查方法和标准按照 HJ732 中 5.2.2 节要求执行。

11.2.2 现场采样时，每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品）至少采集一个平行样品和一个空白样品进行检查。

11.2.3 气袋、采样罐等可重复使用的器材，在使用后应尽快清洗净化，保存在密封袋或箱内避免污染。在使用前抽检 10%的气袋、采样罐等可重复利用器材，其待测组分含量应不大于分析方法检出限或标准限值的 2.5%，抽检合格方可使用。

11.2.4 采样期间应保持流量恒定，波动不大于 10%，采样前后应对采样流量计进行校验，其相对误差应小于 5%，如果大于 5%，但小于 20%，可用它们的平均值计算总采样体积；否则应重新校准并重新采样。

11.3 实验室分析质量控制与质量保证

11.3.1 每批样品测量均需建立标准或工作曲线，标准或工作曲线的相关系数应大于 0.995，校准曲线应包括 5 个点(不包括空白)。

11.3.2 每批样品分析前至少分析一次全程序空白样品，空白分析应小于方法检出限；每批样品至少有一个质控样品分析，分析结果的相对偏差应小于 10%。否则应重新调整实验室分析仪器。

11.3.3 送实验室的样品应及时分析，在规定的期限内完成；留样样品应按测定项目标准监测方法规定的要求保存。

附录 A (规范性附录)

固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法

A.1 适用范围

本方法规定了固定污染源废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的便携式气相色谱法。

本方法适用于固定污染源有组织和无组织排放废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定。浓度以碳计。

当定量环体积为0.5 mL时，本方法测定总烃、甲烷的检出限均为0.07 mg/m³（以碳计），测定下限为0.28 mg/m³（以碳计）。

A.2 方法原理

通过仪器内置泵将样品抽入定量环，阀切换后载气将定量环中的样品送入色谱柱进行分离，之后进入氢火焰离子化检测器进行分析得到总烃和甲烷的含量，非甲烷总烃含量为总烃含量减去甲烷含量。

A.3 试剂和材料

高纯氮气：≥ 99.999%。

高纯氢气：≥ 99.999%。

标准气体：甲烷标准气，有证标准气体，平衡气为合成空气（氧气21%+氮气79%），不确定度不大于2%，浓度按需要而定。

A.4 仪器和设备

气相色谱仪：包括柱箱、阀箱、载气气瓶、氢气气瓶、标气气瓶、真空泵、电池和微型化FID集成为一体的便携式气相色谱仪，采用气相色谱-氢火焰离子化检测器法，对样品中的有机物进行定量分析。采样现场无需工具使用。

采样探头组件：可升温至最高180°C的伴热带，带有可拆卸式过滤器，具有过滤不低于5μm颗粒物能力，采样管为不锈钢、石英玻璃、聚四氟乙烯等低吸附材料。

仪器性能指标基本要求如下：

- 重复性：≤2.0%
- 线性误差：不超过±2.0%满量程
- 加标回收率：80%~120%
- 分析周期：≤120s
- 环境温度变化影响：不超过±5.0%满量程
- 进样流量变化影响：不超过±2.0%满量程
- 供电电压变化影响：不超过±2.0%满量程

- 振动的影响：不超过 $\pm 2.0\%$ 满量程
- 氧气的影响不超过 $\pm 5.0\%$ 满量程
- 示值误差： $\leq 5.0\%$ （ $40\text{mg}/\text{m}^3$ 以下时 $\leq 10\%$ ）
- 工作条件：环境温度， $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度小于95%。

A.5 采样和分析

A.5.1 测试准备

A.5.1.1 预调查：在测试固定污染源挥发性有机物排气前，应事先调查污染源信息，包括单位名称、原辅材料、中间体、产品、副产品、生产工艺、排放环节、排气筒采样孔位置、非甲烷总烃排放浓度等情况，

A.5.1.2 按照GB/T 16157的要求，设置采样位置和采样点。接通电源进行仪器预热，将测试系统加热设定的全程伴热温度。

A.5.1.3 零点校准：通入零气，待示数稳定后开始记录零点数值，线性误差需满足A.6.3要求为合格，若不合格需保存零点值。再次进行零点验证。

A.5.1.4 标准气体校准：根据预调查的情况选择标准气体，通入标准气体，待示数稳定后开始记录标准气体数值，示值误差不超过5%为合格，若不合格需进行校准，校准完毕后再次通入标准气体，直至满足要求，记录标气测量数据。

A.5.2 样品测定

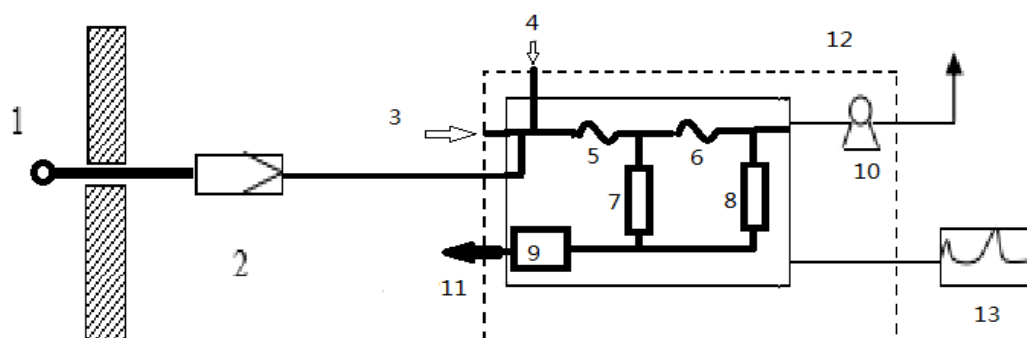
A.5.2.1 有组织排放废气的直接测定法

将便携式检测仪器采样管前端尽量插入到排气筒的中心位置（图A.1），仪器开始自动测量，由于起始状态下采样管和仪器内气体需要置换，需要在仪器测量第1次分析结束后记录开始时间，进行读数。

正常生产周期内，若排气筒排放时间大于1h的，在1h内以等时间间隔监测至少3次，取多次测定值的平均值作为测试结果；或者连续测试1h，以1h测试的平均值作为测试结果。

正常生产周期内，若排气筒的排放为间歇性排放，排放时间大于10min且小于1h的，可以在排放时段内以等时间间隔测试至少2次，取多次测定值的平均值作为测试结果；或者在排放时段内连续测试，以测试的平均值作为测试结果。

正常生产周期内，若排气筒的排放为间歇性排放，排放时间小于等于10min的，应在排放时段内连续测试，以测试的平均值作为测试结果。



1. 滤尘器 2. 采样管 3. 标准气入口 4. 载气入口 5. 总烃定量环 6. 甲烷定量环 7. 空柱 8. 色谱柱
9. 氢火焰离子化检测器 10. 采样泵 11. FID 出口 12. 分析仪主机 13. 数据处理系统

图 A.1 有组织排放废气现场测试示意图

A.5.2.2 厂内及厂界无组织排放废气的直接测定法

按照HJ/T 55的要求设置采样点，将仪器进气口置于距离地面1.5米高处，参照A.7.2.1采样频次和时间对无组织废气浓度进行直接测定。

A.5.2.3 空白实验

按照与样品测定A.5.2相同的步骤使用零气进行空白试样的测定。

A.5.3 仪器性能再验证

A.5.3.1 完成测量后，根据需要 will 零气或氮气通入测量仪器，以净化流路。

A.5.3.2 测试结束后，需通入标准气体再次验证测量仪器性能，若示值误差不符合A6.3要求，则废气现场测试结果不可用，需重新进行测试。

A.6 测量结果记录和报告

A.6.1 排放浓度的计算

应包括以下内容：测量日期和时间，测量的点位，使用的测量仪器编号，校准气体浓度，测量结果，原始谱图。单位为 mg/m^3 ，结果以碳计，当测定结果小于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后1位；当测定结果大于等于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 时，保留两位有效数字。

附录 B (规范性附录)

固定污染源废气 总挥发性有机物的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法

B.1 适用范围

本标准规定了固定污染源废气中总挥发性有机物（TVOC）测定的便携式气相色谱法。

本标准适用于固定污染源废气中TVOC的测定，TVOC按规定物质的质量浓度之和表示，TVOC按规定物质为：二氟一氯甲烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙烯酸甲酯、1,2-二氯乙烷、苯、三氯乙烯、N,N-二甲基甲酰胺、甲基环己烷、甲苯、乙酸丁酯、环氧乙烷、四氯乙烯、氯苯、乙苯、间/对二甲苯、环己酮、苯乙烯、邻二甲苯、异丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯。在保留时间20min之前检出的除规定物质以外的污染物以甲苯计算。

其他挥发性有机物经过验证后也可以使用本方法。

当定量环体积为0.2ml时，本方法检出限为0.2 mg/m³，测定下限为0.4mg/m³。

B.2 方法原理

通过仪器内置泵将废气样品抽入定量环，阀切换后载气将定量环中的样品送入色谱柱进行分离，之后进入氢火焰离子化检测器进行检测得到各组分含量，加和得到TVOC含量。

B.3 试剂和材料

高纯氮气：≥99.999%。

高纯空气：≥99.999%。

标准气体：挥发性有机物标准气体，有证标准气体，平衡气为高纯氮气，不确定度不大于2%，组分和浓度按需要而定。

B.4 仪器和设备

气相色谱仪：包括柱箱、阀箱、载气气瓶、氢气气瓶、标气气瓶、真空泵、电池和微型化FID集成为一体式的便携式气相色谱仪，采用气相色谱-氢火焰离子化检测器法，对样品中的有机物进行定量分析。采样现场无需工具使用。

采样探头组件：可升温至最高180°C的伴热带，带有可拆卸式过滤器，具有过滤不低于5μm颗粒物能力，采样管为不锈钢、石英玻璃、聚四氟乙烯等低吸附材料。

毛细管色谱柱模块：温度控制精度小于0.1°C，可以根据需要选择内径为0.1 mm、0.25 mm、0.32 mm，膜厚1.0 μm，5~30 m长的100%甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱（色谱柱-1），或其他等效毛细管色谱柱。

B.5 现场分析步骤

B.5.1 测试准备

B.5.1.1 预调查：在测试固定污染源挥发性有机物排气前，应事先调查污染源信息，包括单位名称、原辅材料、中间体、产品、副产品、生产工艺、排放环节、排气筒采样孔位置、排放组分和排放浓度等情况，

B.5.1.2 按照GB/T 16157的要求，设置采样位置和采样点。接通电源进行仪器预热，将测试系统加热设定的全程伴热温度。

B.5.1.3 零点校准：通入零气，待示数稳定后开始记录零点数值。

B.5.1.4 标准气体校准：通入标准气体，待示数稳定后开始记录标准气体数值和保留时间。

B.5.2 气相色谱参考条件

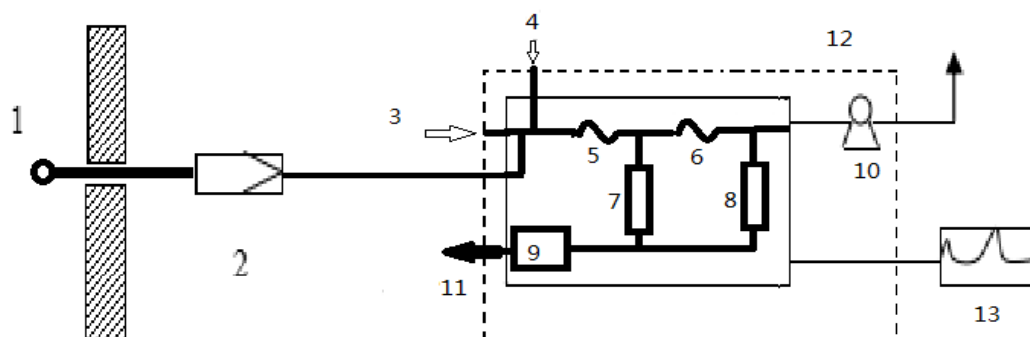
十通阀（或者相同功能的进样阀）温度：150℃；柱流量（恒流模式）：5mL/min；进样口（或进样三通）温度：120℃；色谱柱温度：70℃。

样品测定

B.5.2.1 仪器直接测试法的废气采样系统

将便携式检测仪器采样管前端尽量插入到排气筒的中心位置（图B.1），仪器开始测量时自动启动抽气泵，抽取排气筒中的样品气体进入仪器检测，每个分析循环记录一次测试数据。

正常生产周期内，等时间间隔测试至少2次，取多次测定值的平均值作为测试结果



1.滤尘器 2. 采样管 3. 标准气入口 4. 载气入口 5. 总烃定量环 6. 挥发性有机物定量环 7. 空柱 8.毛细管色谱柱
9. 氢火焰离子化检测器 10. 采样泵 11.FID 出口 12. 分析仪主机 13. 数据处理系统

附图 B.1 仪器直接测试法的采样系统

B.5.2.2 定量分析

根据混合标准气绘制的校准曲线计算目标组分的含量。

B.5.3 空白实验

按照与样品测定（B7.3）相同的步骤使用零气进行空白试样的测定。

B.6 结果表示

列出检出的目标化合物浓度和保留时间，计算TVOC浓度，结果以 mg/m^3 计，在保留时间20min之前检出的除规定物质以外的污染物以甲苯计算。当目标化合物的浓度小于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，分析结果保留至小数点后1位，当目标化合物的浓度大于等于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，分析结果保留2位有效数字。

附 录 C (规范性附录)

固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式气相色谱-质谱法

C.1 适用范围

本标准规定了固定污染源废气中30种挥发性有机物测定的便携式气相色谱-质谱法。

本标准适用于固定污染源废气中30种挥发性有机物的测定，30种挥发性有机物包括：丙酮、异丙醇、溴乙烷、二氯甲烷、丁酮、乙酸乙酯、正己烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、苯、四氯化碳、1,2-二氯丙烷、三氯乙烯、甲基异丁酮、甲苯、乙酸异丁酯、乙酸丁酯、四氯乙烯、氯苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、环己酮、苯乙烯、邻二甲苯、异丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯、邻二氯苯。其他挥发性有机物经过验证后也可以使用本方法。

当使用仪器内置样品吸附管（以下简称内置样品吸附管）采集样品，采样体积为60.0 mL，本标准的方法检出限0.2 mg/m³~0.4 mg/m³，测定下限为0.43 mg/m³~1.50 mg/m³。当使用400.0 μL的内置样品定量环采样时，本标准的方法检出限为2.27 mg/m³~6.21 mg/m³，测定下限为9.09 mg/m³~24.86 mg/m³。

C.2 方法原理

使用气袋法废气采样系统采集固定污染源废气，气袋样品气中的挥发性有机物通过便携式气相色谱-质谱联用仪内置样品吸附管（或内置样品定量环）采集，经过气相色谱分离后用质谱检测，根据保留时间、质谱图或特征离子定性，内标法定量。

C.3 试剂和材料

高纯氮气：≥99.999%。也可以根据仪器说明购买合适的气体。

高纯氮气：≥99.999%。也可以根据仪器说明购买合适的气体。

高纯空气：≥99.999%。也可以根据仪器说明购买合适的气体。

混合标准气（市售有证标准物质）：挥发性有机物标准气体，各组分浓度分别为1.00 mg/m³、10.0 mg/m³、20.0 mg/m³、40.0 mg/m³、80.0 mg/m³（或者其他合适浓度）。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0 MPa。

混合标准使用气：使用气体稀释装置，将混合标准气，用高纯氮气或者高纯空气稀释至浓度分别为0.50 mg/m³、1.00 mg/m³、2.00 mg/m³、5.00 mg/m³（或者其他合适浓度）。

内标混合标准气（有证标准物质）：高压钢瓶保存或者仪器自配钢瓶保存。若使用高压瓶保存，钢瓶压力不低于1.0 MPa。组分分别为：1,3,5-三（三氟甲基）苯（10 μmol/mol 或 100 μmol/mol），溴五氟苯（50 μmol/mol）或4-溴氟苯（10 μmol/mol）。在满足方法要求且不干扰目标化合物测定的前提下，也可使用其他种类内标和其他浓度。

吸附剂：Tenax GR或者Tenax TA，或者其他等效疏水性吸附剂如Carbotrap、Carbopack等。常用的吸附剂的粒径一般为40~60目。

C.4 仪器和设备

便携式气相色谱-质谱联用仪：气相部分具有电子流量控制器，毛细管色谱柱模块具有程序升温 and 冷却功能。质谱部分具有70eV电子轰击（EI）离子源，有全扫描（FullScan）/选择离子（SIM）扫描、NIST质谱图库、自动/手动调谐、数据采集、谱库检索及定量分析等功能。预处理部分具有无油采样泵（采样流量应能达到50~200 mL/min）、样品预抽功能，内置样品吸附管或者内置样品定量环；若采用内置样品吸附管，热脱附模块至少能在100°C~350°C范围内加热；若采用内置样品定量环，内置样品定量环的管路应使用惰性化材质

毛细管色谱柱：可以根据需要选择内径为0.1 mm、0.25 mm、0.32 mm，膜厚1.0 μm，5~30 m长的100%甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱（色谱柱-1），或其他等效毛细管色谱柱。

C.5 现场分析步骤

将仪器通电，启动仪器。

待仪器自检完成后，使用空白气，进行空白样品分析，目标物的浓度应小于方法检出限。

进行预调查和预监测，了解现场工况。根据GB/T 16157中相关规定，确定采样位置、采样点和采集频次。

按照HJ 732规定，采用气袋法采样系统进行样品采样，然后使用便携式气相色谱-质谱对气袋中废气样品进行测定。

测定结束后，关闭仪器。

C.6 参考分析条件

C.6.1 仪器前处理装置的参考条件

内置样品吸附管采气量：60.0 mL；内置样品吸附管采样流量：100 mL/min；样品预抽时间：0.5 min；内置样品吸附管初始温度：室温；内置样品吸附管解吸温度：300 °C；内置样品吸附管解吸时间：0.5 min。

内置样品定量环体积：400 μL；样品预抽时间：0.5 min；定量环采集时间：0.5 min。

注 1：内置样品吸附管采气量、解吸温度和解吸时间应根据目标化合物特征和仪器使用说明适当进行调整。**校准**

C.6.2 气相色谱参考条件

六通阀（或者相同功能的进样阀）温度：50 °C；柱流量（恒流模式）：0.2 mL/min；进样口（或进样三通）温度：100 °C；分流比：40:1。

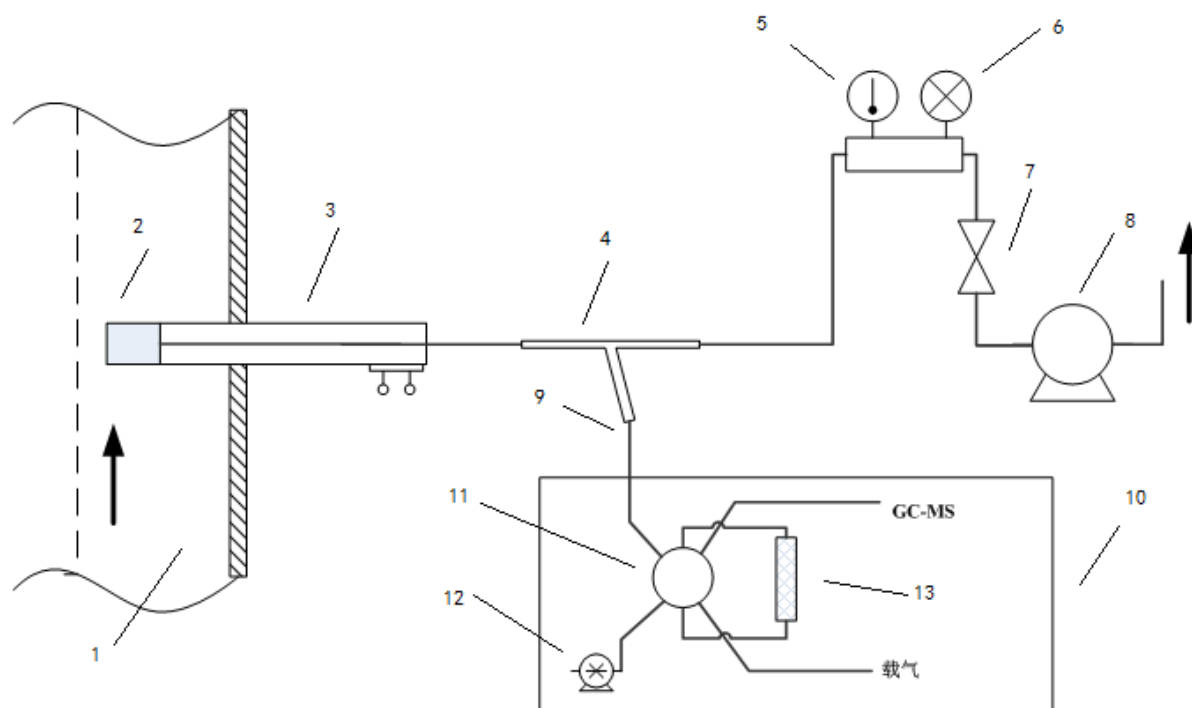
程序升温：50 °C保持1 min，以20 °C/min升至70 °C，再以60 °C/min升温至220 °C，在220 °C保持0.5 min。

C.6.3 质谱参考条件

气质接口温度：150 °C；质谱传输线温度：150 °C；离子源：EI；离子化能量：70 eV；扫描方式：全扫描；扫描范围：40~300 amu；其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

C.7 样品测定

C.7.1 仪器直接测试法的废气采样系统



1—排气筒；2—玻璃棉过滤头；3—加热采样管；4—三通；5—温度计；6—气压表；
7—流量控制器；8—抽气泵；9—快速接头；10—便携式气相色谱-质谱联用仪；
11—样品进样阀；12—无油采样泵；13—内置样品吸附管（或者内置样品定量环）。

附图 C.1 仪器直接测试法的采样系统

C.7.2 低浓度样品分析

通过预调查和预监测，若初步判断挥发性有机物的总浓度（或总烃的浓度）小于 $10\ \mu\text{mol/mol}$ （或 $30\ \text{mg/m}^3$ ），将装有废气样品的气袋与便携式气相色谱-质谱联用仪相连接，按照仪器参考条件（B.7.6），使用内置样品吸附管采集气袋中废气，对废气样品进行便携式气相色谱-质谱分析。

C.7.3 高浓度样品分析

通过预调查和预监测，若初步判断挥发性有机物的总浓度（或总烃的浓度）大于 $10\ \mu\text{mol/mol}$ （或 $30\ \text{mg/m}^3$ ），将装有废气样品的气袋与便携式气相色谱-质谱联用仪相连接，按照仪器参考条件（B.7.6），使用内置样品定量环采集气袋中的废气，对废气样品进行便携式气相色谱-质谱分析。

C.7.4 定性分析

目标化合物的定性主要是通过目标组分的保留时间和产生主要离子的质荷比（ m/z ）定性。判定样品中是否存在目标化合物，要同时满足保留时间和特征离子碎片（定量离子和辅助定量离子）与标准物质匹配。

C.7.5 定量分析

根据内标校准曲线法计算目标组分的含量。

C.7.6 空白实验

按照与样品测定C.7.2相同的步骤使用零气进行空白试样的测定。

C.8 结果计算与表示

C.8.1 目标化合物浓度的计算

若使用气袋法采样，目标化合物浓度按照（C.1）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_x V_x}{V_{nd}} = \rho_x \times \frac{273+t_f}{273} \times \frac{101300}{B_a + P_f} \quad (\text{C.1})$$

式中： ρ_i ——气体中目标化合物的浓度， mg/m^3 ；

ρ_x ——校准曲线中计算得到的目标化合物的浓度， mg/m^3 ；

V_x ——样品气体体积， ml ；

V_{nd} ——标准状态（ 0°C ， 101.325kPa ）下的干采气体积， ml ；

t_f ——采样时气袋中气体温度， $^\circ\text{C}$ ；

B_a ——大气压力， Pa ；

P_f ——在 t_f 时饱和水蒸汽压力， Pa 。

C.8.2 结果表示

列出所有目标化合物的浓度。当目标化合物的浓度小于 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，分析结果保留至小数点后2位，当目标化合物的浓度大于等于 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，分析结果保留至小数点后1位。

间二甲苯和对二甲苯的测定结果为两者之和。

附 录 D
(资料性附录)

固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃标准监测方法表

固定污染源废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃测定的标准监测方法详见表D.1。

表 D.1 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃标准监测方法表

排放类型	特征项目	标准名称	标准号
有组织/无组织	非甲烷总烃或总烃	固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法（采样）	HJ 732
		固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法	附录 A
		固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法	HJ/T 38
		环境空气 总烃的测定 气相色谱法	HJ 604

本标准实施之日后，国家或浙江省再行发布的适用的空气和废气有机污染物分析方法同等选用。

附录 E

(资料性)

固定污染源废气特征项目标准监测方法表

固定污染源废气苯系物、卤代烃等挥发性有机物标准监测标准方法详见表E.1。

表 E.1 固定污染源废气特征项目标准监测方法表

排放类型	特征项目	标准名称	标准号
有组织	24种	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734
	61种	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ 732
	30种	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式气相色谱法	附录 B
		固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式气相色谱-质谱法	附录 C
	酚类	固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林分光光度法	HJ/T32
	甲醇	固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法	HJ/T33
	氯乙烯	固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法	HJ/T34
	乙醛	固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法	HJ/T35
	丙烯醛	固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法	HJ/T36
	丙烯腈	固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法	HJ/T37
	氯苯类	固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法	HJ/T39
		大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法	HJ 66
		环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644
		环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法	HJ 645
	乙酸酯类	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734
	异丙醇	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734
臭气	空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法	GB/T 14675	
	恶臭污染环境监测技术规范	HJ 905	
无组织	67种	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759
	34种	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644
	挥发性卤代烃	固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法	HJ/T34
		环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644

	环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法	HJ 645
苯系物	环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法	HJ 583
	环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	HJ 584
	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644
	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734
	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759
酚类化合物	固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林分光光度法	HJ/T32
	环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 638
醛、酮类化合物	空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683
甲醛	空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	GB/T 15516
甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫	空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法	GB/T 14678
三甲胺	空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法	GB/T 14676
二甲基甲酰胺	工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物	GBZ/T 160.62

本标准实施之日后，国家或浙江省再行发布的适用的空气和废气有机污染物分析方法同等选用。