

附件3

固定污染源废气 挥发性有机物监测技术规范

(编制说明)

编制组

2023年02月

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 项目来源.....	1
1.2 主要工作过程.....	1
2 规范制订的必要性、制定原则和技术路线.....	2
2.1 标准制订的必要性分析.....	2
2.2 规范制定原则.....	6
2.3 规范制订的技术路线.....	7
3 国内外相关监测方法标准.....	8
3.1 固定源废气 VOCs 的监测方法标准.....	8
3.2 固定源废气 VOCs 的采样方法.....	12
3.3 固定源废气 VOCs 的分析检测方法.....	13
4 规范研究报告.....	13
4.1 适用范围.....	13
4.2 规范性引用文件.....	14
4.3 术语和定义.....	16
4.4 监测准备.....	16
4.5 采样技术要求.....	16
4.6 无组织排放废气监测技术要求.....	19
4.7 非甲烷总烃和 TVOC 的测定.....	19
4.8 特征项目的测定.....	23
4.9 采样频次和采样时间.....	26
4.10 监测分析方法的选择.....	26
4.11 质量保证和质量控制.....	27
4.12 其他.....	27
4.13 附录说明.....	27

5 国际或国外标准的引用.....	28
6. 参考文献.....	28

1 项目背景

1.1 项目来源

为深化挥发性有机物（VOCs）污染治理，减少排放总量，促进区域环境空气质量持续改善，浙江省制定并实施了《浙江省挥发性有机物深化治理与减排工作方案（2017-2020年）》，该方案对省内重点地区重点行业VOCs的深化治理与减排，排放总量控制等提出了新要求。省人民政府发布的《浙江省打赢蓝天保卫战三年行动计划》也将VOCs的专项整治工作列为重点工作。2015年以来，浙江省先后发布了《纺织染整工业大气污染物排放标准》（DB33/962-2015）、《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》（DB33/2015-2016）、《工业涂装工序大气污染物排放标准》（DB33/2146-2018）等多个地方标准，进一步增加了有机污染物控制种类，降低了VOCs的排放限值。但是在对固定污染源挥发性有机物的监测中，在项目确定、监测方法选择、样品运输与保存、数据处理、综合项目计算（总挥发性有机物TVOC）、质量保证和质量控制等技术要求方面存在不系统、不规范、不统一等问题，导致VOCs监测数据差异明显，总量指标评价难。为规范挥发性有机物的检测技术要求，提高数据的代表性、可比性、准确性和可靠性，浙江省生态环境厅于2019年下达了制定《固定污染源废气挥发性有机物监测技术规范》的计划任务，由浙江省生态环境监测中心负责相关研究和制定工作，监测技术规范主要内容包括固定污染源有组织排放监测和无组织排放源监测两部分，不适用于泄露和敞开液面排放挥发性有机物的检测。

1.2 主要工作过程

项目下达后，浙江省生态环境监测中心成立了标准编制组。标准编制组制定了标准制定的技术路线，结合日常监测公众经验，同时选择典型排放企业调研污染排放现状、污染防治技术和防治水平，对国内外现有的固定污染源废气的VOCs监测分析方法进行了认证的比对分析和研究，并组织召开了多次专家研讨会，对《固定污染源废气挥发性有机物监测技术规范》框架及标准内容进行研讨，在此基础上形成目前的标准草案及其编制说明。

2019年3月：浙江省生态环境监测中心提交了课题申请书，项目组成立并启动。

2019年4月：资料收集和整理。标准编制课题组查阅了ISO、美国、欧盟、

日本等国家和地区对废气中挥发性有机物监测分析方法等方面的法规、标准和技术规范，调研了 8 种国内外主要的现场 VOCs 监测仪器。课题实施大纲制定，讨论并确定课题技术路线。

2019 年 5 月-2020 年 7 月：开展 VOCs 污染源现场调研。调研企业包括新和成股份有限公司、浙江国邦药业有限公司、上虞市金冠化工有限公司、上虞颖泰精细化工有限公司、绍兴高温印染有限公司等。针对采样方法、样品保存、现场检测仪器等关键技术要求制定并落实比对实验方案。

2020 年 7 月-10 月：开展典型工艺废气不同监测方法的比对监测——为了解不同监测方法的差异，选择上述 2 家有代表性企业开展现场监测工作，监测项目包括非甲烷总烃、总挥发性有机物、部分特征 VOCs 组分等。在此基础上形成规范（草案）及编制说明起草。

2020 年 10 月-12 月：内部征求意见及修改，形成规范（一次讨论稿）。

2022 年 4 月：获省市场监督管理局正式立项。

2023 年 3 月：公开征求意见。

2 规范制订的必要性、制定原则和技术路线

2.1 标准制订的必要性分析

2.1.1 理化性质及环境危害

挥发性有机物（Volatile Organic Compounds, VOCs）是指在 1 个大气压、20℃ 时，具有蒸汽压大于 0.1torr，沸点小于 260℃ 的有机物。在一般环境中约存在数百种以上的不同 VOCs 其大多数所表现出的毒性、刺激性、致癌作用和具有的特殊气味能导致人体呈现种种不适反应，并对人体健康造成较大的影响。空气或者废气中有机污染物含量高，超过一定浓度，除直接对人体健康有害外，在一定条件下大气中的烃类与氮氧化物经日光照射产生一系列光化学反应而形成光化学烟雾，对环境和人类都造成进一步危害。为了减少挥发性有机物的排放和空气污染，对人为活动产生的挥发性有机物及其衍生物进行环境管理十分必要。

2.1.2 落实相关法规和执行浙江省地方排放标准工作的需要

为贯彻落实《中共中央 国务院关于全面加强生态环境保护 坚决打好污染防治攻坚战的意见》及《国务院关于印发打赢蓝天保卫战三年行动计划的通知》的

总体部署，2018年1月生态环境部办公厅印发了《关于加强固定污染源废气挥发性有机物监测工作的通知》（环办监测函〔2018〕123号），明确要求各地生态环境部门加强组织领导，全面推进固定污染源废气挥发性有机物的监管与监测工作。

近年来我国陆续发布涉及挥发性有机物的行业排放标准，在《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）、《储油库大气污染物排放标准》（GB 20950-2007）、《加油站大气污染物排放标准》（GB 20952-2007）、《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）、《橡胶制品工业污染物排放标准》（GB 27632-2011）、《电池工业污染物排放标准》（GB 30484-2013）、《挥发性有机物无组织排放控制标准》（GB 37822-2019）、《轧钢工业大气污染物排放标准》（GB 28665-2012）、《制药工业大气污染物排放标准》（GB 37823-2019）、《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》（GB 37824-2019）等标准中对固定污染源废气挥发性有机物的最高允许排放浓度、排放速率、无组织排放监控浓度做了详细规定。

浙江省自2014年开始也相应出台《纺织染整工业大气污染物排放标准》（DB33 962-2015）、《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》（DB33 2015-2016）、《制鞋工业大气污染物排放标准》（DB33 2046-2017）、《工业涂装工序大气污染物排放标准》（DB33 2146-2018），规定了浙江省固定污染源挥发性有机物相关企业VOCs的排放要求。但是由于行业VOCs排放标准中VOCs污染物种类复杂、来源广泛，污染源VOCs监测分析方法缺少统一的技术规范，监测过程中的各个质量控制环节衔接不够，使用不同监测方法、不同采样方法的监测结果可比性较差，增加了标准执行和污染防治工作的难度。

因此，无论从现行挥发性有机物分析方法的适用性角度来说，还是从挥发性有机物排放标准实用性角度来说，对固定污染源挥发性有机物监测技术规范的需求已经迫在眉睫，尽快制定相应的监测技术规范，将为VOCs排污收费和污染源监管提供有力的技术支持。

表 1 挥发性有机物相关标准

标准名称涉及	标准号	VOCs 项目
大气污染物综合排放标准	GB 16297-1996	苯、甲苯、二甲苯、酚类、甲醛、乙醛、丙烯腈、丙烯醛、甲醇、苯胺类、氯苯类、硝基苯类、氯乙烯、光气、非甲烷总烃
橡胶制品工业污染物排放标准	GB 21632-2011	苯及二甲苯合计、非甲烷总烃
炼焦化学工业污染物排放标准	GB 16171-2012	苯、酚类、非甲烷总烃
轧钢工业大气污染物排放标准	GB 28665-2012	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
电池工业污染物排放标准	GB 30484-2013	非甲烷总烃
石油炼制工业污染物排放标准	GB 31570-2015	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
石油化学工业污染物排放标准	GB 31571-2015	非甲烷总烃、正己烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯等 64 种有机污染物
合成树脂工业污染物排放标准	GB 31572-2015	非甲烷总烃，苯乙烯、丙烯腈、环氧氯丙烷等 23 中 VOCs
挥发性有机物无组织排放控制标准	GB 37822-2019	非甲烷总烃
制药工业大气污染物排放标准	GB 37823-2019	非甲烷总烃、TVOC、苯系物、光气、苯、甲醛
涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准	GB 37824-2019	非甲烷总烃、TVOC、苯系物、光气、苯、甲醛

2.1.3 大气 VOCs 污染防治的需要

根据相关研究表明，石油炼制与石油化工、煤化工、化学品储运等是 VOCs 排放的重点行业，仅石化行业 VOCs 排放量就达到了 300 万吨/年，化工行业 VOCs 治理成为大气污染防治的重点任务。2017 年 9 月 13 日，环境保护部联合六部委发布了《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》，要求到 2020 年建立健全的 VOCs 污染防治管理体系，重点地区、重点行业 VOCs 排放总量下降 10%以上。石化和化工行业被列入 VOCs 排放重点领域。2020 年，石油炼制、石油化工行业 VOCs 排放量要减少 40%以上；农药、医药、合成树脂、橡胶和塑料制品制造等化工行业 VOCs 排放量要减少 30%以上。

实现 VOCs 总量减排必须依靠准确的监测数据，但是现有的 VOCs 监测标准方法难以满足各行业排放标准对 VOCs 的监测需求，科学准确的监测数据是所有标准有效执行的前提和基础，也是 VOCs 总量减排、排污收费等政策落实的技术基础，但是目前国家尚未发布相关的监测技术规范，污染源排放 VOCs 的监测技术规范零散分布在各类监测方法标准中，由于 VOCs 的组分复杂、活性强等化学特性，使得原有的主要用于 SO₂、NO_x 等常规污染物监测的监测技术规范难以满足 VOCs 的监测质量要求。因此，制定 VOCs 监测技术规范是实现 VOCs 总量减排，改善浙江省空气质量的重要技术基础。

2.1.4 部分监测方法老旧偏差大，新方法应用缺乏法规支持

根据现有的国家标准监测方法，VOCs 主要通过采样袋、苏玛罐、固体吸附、注射器等手段在现场采集样品，采集样品多为瞬时样品，然后送回实验室采用气相色谱法(GC)或气相色谱-质谱联用法(GC-MS) 测定，整个过程耗时较长，无法满足环保执法、事故调查等现场对监测代表性和时效性的要求。随着国内外科技人员对环境监测技术的不断研究，环境保护管理工作的加强，监测技术和仪器的不断改进和发展，目前现场 VOCs 监测的技术和仪器设备已在实际监测工作中应用，更逐渐成为日常监测的主要手段，而目前与之匹配的监测技术规范缺失，迫切要求把 VOCs 现场监测的新技术应用于固定污染源的挥发性有机物监测，实现现场快速、定量监测。

例如非甲烷总烃/总烃注射器采样法导致测试数据严重偏低，HJ38-1999 标准中要求采集非甲烷总烃可以采用玻璃注射器，因其使用方便，便于携带，在实际检测分析工作中得到大量应用，但是由于玻璃注射器密封性较差，采样体积小代

代表性差，再加上样品运输中温度难以控制，容易造成非甲烷总烃在玻璃注射器中衰减较快，导致分析测试结果偏低，无法代表实际样品的浓度值。可以参照《浙江省工业涂装工序大气污染物排放标准》（DB33/2146—2018）中的固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式氢火焰离子化检测器法来进行监测。

2.1.5 质量保证和控制要求分散，缺乏满足 VOCs 监测要求的技术规范

各企业的 VOCs 污染源多且分散、排放的 VOCs 种类较多且化学性质、反应活性差异大，排放浓度波动大、易燃易爆有毒组分多，排放底数不易弄清，导致样品采集、保存条件差别大，这给其防控增添了较大的难度。VOCs 监测质量控制包括实验内部和实验外部质量控制，现有技术规范在实验室内对样品分析进行质控方面规定较为全面细致，但是对整个监测的全部过程和细节的质量监控存在不足，对项目确定、布点优化、样品采集、储运样品等全流程质控缺乏相应的技术规范的要求，而这些是确保监测数据质量的根本。编制《固定污染源废气挥发性有机物监测技术规范》，一方面通过对现有分析测试方法的梳理，严格明确在采集样品过程中的采样要求、采样程序、采样质量保证、要求采样人员认真填写采样记录、储运记录和送样记录，在采样的过程要建立定期对采样容器检查的制度，以消除采样过程间的污染，确定正确的采样频率的要求。另一方面也是对成熟、先进 VOCs 监测技术的应用和推广，由于 VOCs 样品是复杂多变的，必须规范各类样品的采集规范和统一的采集、保存方法，才能保证样品的代表性和数据的准确性，满足了当前针对 VOCs 污染源强化监管要求，完善了建设规范化有机物监测体系的重要环节。

2.2 规范制定原则

本着科学性、先进性和可操作性的原则，在《固定污染源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）基础上，以原环境保护部《关于开展 2013 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2013〕154 号），按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（环保总局公告 2006 年第 41 号）的有关要求，同时参考 ISO、美国等相关标准，在我国现有标准及规范的基础上，充分考虑我省各级监测站及检测机构的实际要求，结合我省固定污染源废气挥发性有机物排放监测的实际现状和当前世界的科学技术水平，不断深入研究和完善，制定本规范。

本标准制定的原则是：

- a) 紧密配合我国及我省环保政策，大气污染源管理的要求。
- b) 充分考虑现行标准在实施中的情况和问题。
- c) 重视废气监测技术及设备的进步和发展。
- d) 结合实际监测工作需要，着眼于实用性，简明具体，便于操作和实施。

2.3 规范制订的技术路线

通过对国内外有关废气污染源监测技术资料以及国内废气污染源监测技术（仪器设备）的改进和发展情况调研，对废气污染源进行现场监测试验研究，总结近年来固定污染源废气挥发性有机物排放监测的实际经验，参考和借鉴国内外有关的标准和规范，编制适合我省的固定污染源废气挥发性有机物排放监测技术规范。

本技术规范在现有相关技术规范的基础上，规定了监测准备的具体要求和内容，包括监测方案的制定，监测条件的准备和对污染源的工况要求等；增加了国内外先进的固定污染源废气挥发性有机物监测方法内容。技术路线如图 1。

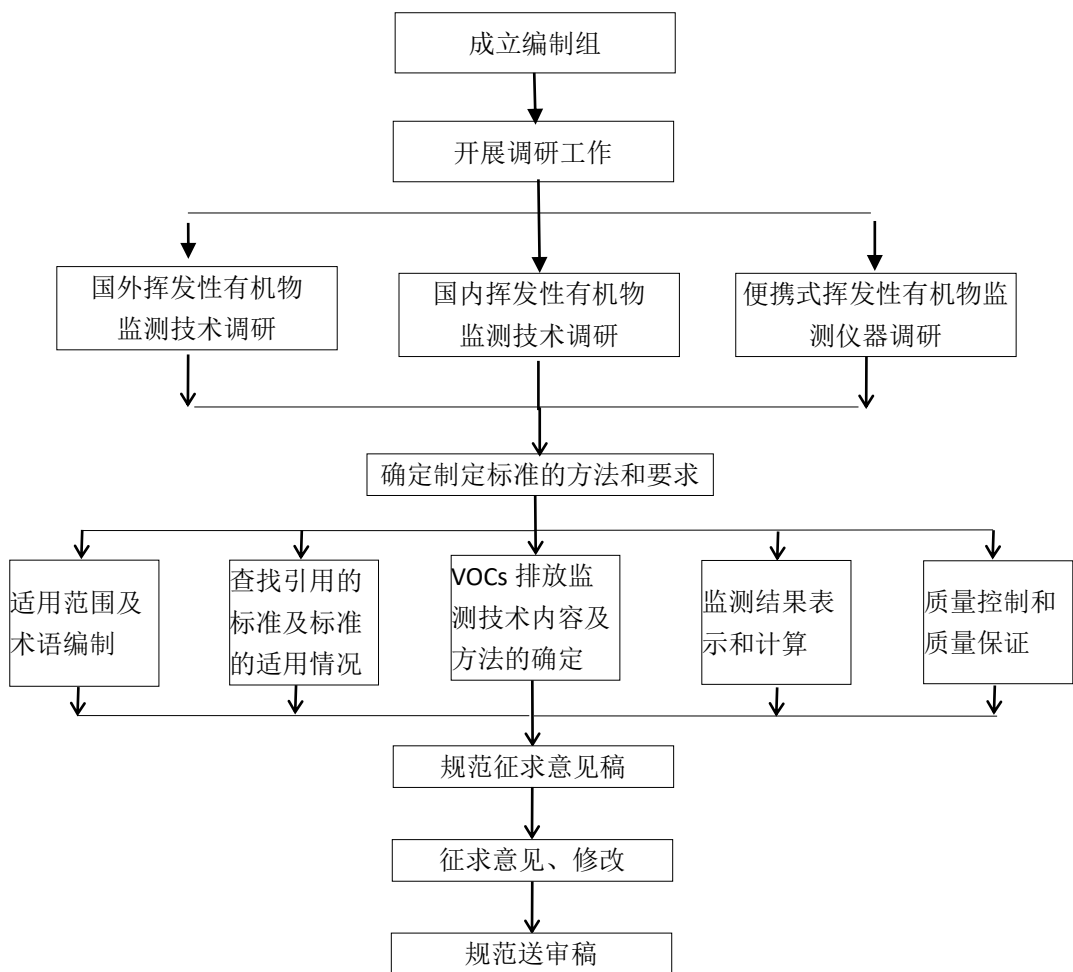


图 1 技术路线图

3 国内外相关监测方法标准

3.1 固定源废气VOCs的监测方法标准

我国对废气中总 VOCs 的标准监测方法《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ/T38)，《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》(HJ604-2011)。美国 EPA 对废气中污染物采用最佳适用控制技术 (MACT) 进行管理和控制，对同一排放点源的多种有机污染物实行浓度限值和许可证控制，监督管理的测定项目主要为总气态非甲烷有机物 (TGNMO) 或总有机碳 (TOC)。然后再对有毒有害的有机污染物进行清单管理和单项控制 (HAPs)。并在 NSPS (40 CFR PART 60) 中提出了与管理配套的固定源废气中 VOCs 监测方法标准。TOC 的监测方法为排气管采样系统-气相色谱法，标准主要有 Method 18、25、25A、25B。详见表 2。

表 2 国内外主要的固定污染源 VOCs 监测分析方法

监测方法	分析方法	适用范围
HJ/T38-1999	《固定污染源废气中非甲烷总烃的测定气相色谱法》，使用真空瓶或注射器采样，利用双气路，双FID检测器气相色谱，可同时测量甲烷、总烃，利用差减法计算非甲烷总烃。	用于固定源废气中非甲烷总烃的测量。
HJ 732-2014	《固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法》 使用聚氟乙烯（PVF）等氟聚合物薄膜气袋手工采集温度低于150℃的固定污染源废气中挥发性有机物（VOCs）的方法。	适用于固定污染源废气中非甲烷总烃和部分VOCs的采样。验证了三种氟聚合物薄膜材质气袋保存61种VOCs。
HJ 734—2014	《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》 使用填充了合适吸附剂的吸附管直接采集固定污染源废气中挥发性有机物（或先用气袋采集然后再将气袋中的气体采集到固体吸附管中），将吸附管置于热脱附仪中进行二级热脱附，脱附气体经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，内标法或外标法定量。	适用于固定污染源废气中24种挥发性有机物的测定，包括：丙酮、异丙醇、正己烷、乙酸乙酯、苯、六甲基二硅氧烷、3-戊酮、正庚烷、甲苯、环戊酮、乳酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙苯、对/间二甲苯、2-庚酮、苯乙烯、邻二甲苯、苯甲醚、苯甲醛、1-癸烯、2-壬酮、1-十二烯。
HJ 2012-2018	《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》	用于固定源废气中非甲烷总烃的测量。

	<p>使用便携式监测仪按相关监测规范要求现场进行甲烷、总烃的测量，利用差减法计算非甲烷总烃。</p>	
ISO 25140:2010	<p>Stationary source emissions—Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionization detection (FID)</p>	<p>ISO标准，为固定污染源排放中甲烷的自动检测方法，将样气中的其他非甲烷有机物氧化成二氧化碳后，再进入FID检测</p>
Method 18	<p>MEASUREMENT OF GASEOUS ORGANIC COMPOUND EMISSIONS BY GAS CHROMATOGRAPHY</p> <p>采样方法：气袋采样、直接在线分析、稀释分析、吸附管采样；</p> <p>分析方法：气相色谱法（检测器：FID\ECD\PID\ELCD），GC-MS补充鉴别</p>	<p>美国EPA，用于工业污染源废气中VOCs组分的种类鉴定、定性、定量检测。</p>
Method 25	<p>DETERMINATION OF TOTAL GASEOUS NONMETHANE ORGANIC EMISSIONS AS CARBON</p> <p>测定项目：总气态非甲烷有机物（TGNMO）</p> <p>采样方法：加热采样（热过滤）+冷阱+真空罐采样系统；</p> <p>分析方法：FID检测器，CO₂催化还原+差减法。</p>	<p>美国EPA，用于工业污染源废气中VOCs组分的总量检测。特别适用于焚烧法有机废气处理工艺。</p>
Method 25A	<p>DETERMINATION OF TOTAL GASEOUS ORGANIC CONCENTRATION USING A FLAME IONIZATION ANALYZER</p>	<p>美国EPA，用于连续测定工业污染源废气中TOC或TCH的排放浓度及总量。适用于主要</p>

	<p>测定项目：总气态有机碳或（Total Organic Compounds, TOC）</p> <p>采样方法：加热采样枪；</p> <p>分析方法：在线FID分析仪。</p>	<p>含烷烃、烯烃及芳香烃的有机废气测定</p>
Method 25B	<p>DETERMINATION OF TOTAL GASEOUS ORGANIC CONCENTRATION USING A NONDISPERSIVE INFRARED ANALYZER</p> <p>测定项目：总气态有机碳或（Total Organic Compounds, TOC）</p> <p>采样方法：加热采样枪；</p> <p>分析方法：在线非分散红外（NDIR）分析仪。</p>	<p>美国EPA，用于连续测定工业污染源废气中TOC或TCH的排放浓度及总量。适用于主要含烷烃、烯烃及芳香烃的有机废气测定</p>
EN12619-2013	<p>Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon - Continuous flame ionization detector method;</p>	<p>欧盟标准：适用于固定源低浓度总有机物测量，0~20mg/m3</p> <p>利用FID测量固定源排放的气态或蒸汽态有机物，结果描述为总碳（TVOC）质量浓度</p>
EN13526-2002	<p>Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon in flue gases from solvent using processes - Continuous flame ionization detector method</p>	<p>欧盟标准：适用于固定源高浓度总有机物测量，20~500mg/m3</p> <p>利用FID测量固定源排放的气态或蒸汽态有机物，结果描述为总碳（TVOC）质量浓度</p>
JIS B 7989:2008	<p>Measuring method for volatile organic compounds in flue gas by analyzers</p>	<p>日本国标：固定源废气监测方法,气袋采样+FID分析。</p>

3.2 固定源废气VOCs的采样方法

(1) 气袋采样法

美国 EPA Method 18 中规定气袋采样法的采样装置由 Tedlar 采气袋(聚四氟乙烯材质)或镀铝采气袋和真空箱组成,通过快速接头、真空连接管、聚四氟乙烯样品连接管和采样管组成采样系统进行采样,采样流量一般为 0.5L/min,采集样品约为气袋容量的 80%,气袋大小为 10~50 升。

日本工业标准协会发布的《Measuring method for volatile organic compounds in flue gas by analyzers》(JIS B 7989:2008)中规定使用气袋法采集烟道气中的 VOCs,气袋容量不小于 20 升,采集时间不少于 20 分钟。

(2) 现场分析法

为减少气袋吸附使样品损失造成分析误差,特别是废气中含极性化合物宜采用本方法。使用全程加热采样枪,加热温度不低于 120°C,排放废气经过加热的采样管路和过滤器,直接进入氢火焰离子化 FID 分析仪或非色散红外(NDIR)分析仪(25 B)。本方法受废气中水蒸气的干扰小、检测速度快、操作简单、受人为因素导致对误差小、结果准确。

(3) 吸附管采样法

美国国家职业安全和卫生协会(NOISH)制定了使用活性炭、Tenax、XAD-2 等吸附剂对特定有机物的吸附管采样方法,采样后通过溶剂解析或热脱附相关有机物后用气相色谱法测定。为避免采样发生穿透,通常串联两个吸附管采样。吸附管的主要类型有:

A) 活性炭:植物枝干和果核在低温下碳化制得。表面极大,热稳定性好,对大多数有机物分子具有很好的吸附捕集特性,气体样品中水分对其吸附的干扰大。

B) 碳分子筛:吸附惰性气体和较小的碳氢化合物。

C) 多孔聚合物类型,常用的型号有 Tenax: Tenax GC、Tenax TA、Tenax GR、XAD-2、XAD-4、XAD-7、XAD-8、GDX、TDX 等。

(4) 采样罐

采样罐多采用不锈钢材质,内表面经惰性化处理,一般用于采集大气中挥发

性有机化合物样品，采样罐内部为真空状态；当打开采样罐上方的采样阀后，大气压会将大气样品直接压入到采样罐内，待压力平衡后，关闭阀门，完成采样过程。采样罐采集气体样品具有快速、方便、精确度高等优点，采样罐可用于 PPT 级分析，可重复多次分析，无选择性全组分采样，不存在采样穿透问题，避免采样运输过程污染，不需要外动力，样品保存时间可长达数周，是热不稳定化合物（硫化物、醛类、酮类）的较好采样方法。

但是采样罐容易受到高浓度 VOCs 的污染影响实验结果的准确性。采样罐的使用成本高、清洗和保存要求也比较高，尚未有具体的国标和规范。因此，采样罐多用于环境空气或厂界无组织废气的监测。

（5）真空玻璃瓶

EPA Method18 中规定真空玻璃瓶采样主要用于污染源调查的预采样分析，了解污染源的排放物组分和大概浓度，当有不能确定的未知物色谱峰时，则应用 GC-MS 法(推荐)进行定性识别、定量分析。

3.3 固定源废气VOCs的分析检测方法

VOCs 样品采集后，主要的分析测试方法分为两类，一类是测定 VOCs 总量的分析方法，如美国、日本是总气态非甲烷有机物(TGNMO)、总气态有机物(TOC)、欧盟是总碳氢(THC)或总有机碳(TOC)，检测器或分析器主要有氢火焰离子化检测器(FID)、非色散红外检测器(NDIR)和傅立叶红外检测器。第二类是特征有机污染物或有机物成分分析，主要采用气相色谱法、气相色谱-质谱法，按所测定的目标化合物可以灵活选择配备色谱分离柱、检测器和分析条件，组合形成了不同的分析方法，主要检测器包括 FID、PID、ECD、ELCD、MS、IR 等检测器。

4 规范研究报告

4.1 适用范围

本规范规定了浙江省固定污染源废气中挥发性有机物（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。

浙江省挥发性有机物排放单位在烟道、烟囱及排气筒等固定污染源排放废气

挥发性有机物的手工采样和测定技术方法，以及便携式仪器监测方法。对固定污染源废气挥发性有机物监测的准备、采样位置与采样点的设置、废气排放参数的测定，废气中挥发性有机物监测方法、采样频次和采样时间、质量保证和质量控制等作了相应的规定。

本规范适用各级环境监测站、社会环境监测机构、环境科学研究部门及排污单位等开展固定污染源废气排放监测、建设项目竣工环保验收监测、污染源监督性监测、污染防治设施治理效果监测、烟气连续排放监测系统校验及抽检、排污单位自行监测、清洁生产工艺及污染防治技术研究性监测等，固定污染源废气相应污染物排放监测可参照执行。

4.1.1 监测项目的确定

根据固定污染源废气排放标准的相关要求，对固定污染源通过烟道、烟囱及排气筒等排放废气中的挥发性有机物排放浓度作了相应的规定。故本规范规定了挥发性有机物的监测。

4.1.2 监测性质适用性的确定

参考《固定源废气监测技术规范》（HJ/T397-2007）中适用范围，同时根据《国家重点监控企业污染源监督性监测及信息公开办法（试行）》、《国家重点监控企业自行监测及信息公开办法（试行）》规定，地方环保部门与企业自身需分别开展污染源监督性监测和自行监测，故在 HJ/T397-2007 中规定的基础上增加了污染源监督性监测、烟气连续排放监测系统校验及抽检和排污单位自行监测。

4.2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 14554 恶臭污染物排放标准

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

GB 16171 炼焦炉大气污染物排放标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 28665 轧钢工业大气污染物排放标准

GB 30484 电池工业污染物排放标准

GB 37822-2019 挥发性有机物无组织排放控制标准

GB 37823-2019 制药工业大气污染物排放标准

GB 37824-2019 涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准

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
- DB33 923 生物制药工业污染排放标准
- DB33 962 纺织染整工业大气污染物排放标准
- DB33 2015 化学合成类制药工业大气污染物排放标准
- DB33 2046 制鞋工业大气污染物排放标准
- DB33 2146 工业涂装工序大气污染物排放标准
- DB3301T 0277 杭州重点工业企业挥发性有机物排放标准

(1) 其中部分定义、样品点位、样品采集部分引用了《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996)、《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)。

(2) 监测平台和爬梯的要求引用了 GB 4053《固定式钢梯及平台安全要求》和 GB/T 8196《机械安全 防护装置 固定式和活动式防护装置设计与制造一般要求》。

4.3 术语和定义

本标准引用《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822-2019)、《制药工业大气污染物排放标准》(GB 37823-2019)、《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》(GB 37824-2019)中“挥发性有机物”、“总挥发性有机物”、“非甲烷总烃”定义,《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)中“特征有机污染物”定义,参考《生物制药工业污染排放标准》(DB33 923),《纺织染整工业大气污染物排放标准》(DB33 962),《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》(DB33 2015)《制鞋工业大气污染物排放标准》(DB33 2046),《工业涂装工序大气污染物排放标准》(DB33 2146)中的术语进行定义。

4.4 监测准备

监测准备内容基本与 HJ/T 397-2007 中第 4 节相同,

4.5 采样技术要求

4.5.1 采样位置和采样孔

在按照 GB/T 16157, HJ/T 397-2007 和美国堪萨斯州环境质量委员会的 Sampling Procedures Manual Chapter 2.0 STACK SAMPLING FACILITIES 考虑到废气排放中可能对监测人员造成的危害,都对监测孔做出了如下要求,应避免对测试人员操作有危险的场所。对于输送高温或有毒有害气体的烟道,监测孔应开在烟道的负压段;若负压段下满足不了开孔需求,对正压下输送高温和有毒气体的烟道,应安装带有闸板阀的密封监测孔。

被监测方应按照《固定污染源监测点位设置技术规范》的规定设置永久监测平台和监测孔。监测孔的直径在 90mm—120mm 之间,监测孔应开在烟道的负压段,若负压段下无法满足开孔需求,对正压下输送废气的烟道,应安装带有闸板阀的密封监测孔。

监测平台应设置在监测孔正下方 1.2m-1.3m 处,可操作面积不小于 2 平方米,平台长度和宽度不小于 1.2m,且不小于监测断面直径或当量直径的 1/3,监测平台的护栏高度不低于 1.2m,监测平台应设置低压配电箱。监测平台与坠落高度基准面之间距离超过 2m 时,应安装斜梯、转梯或电梯到达监测平台。

4.5.2 采样平台与爬梯

考虑目前监测仪器的体积和重量,为保证采样监测工作能顺利开展,细化了采样平台和爬梯的要求。其主要依据为 GB4053-2009, HJ/T75-2007, 环保部文件环办【2015】60 号。

在 3~6 米是最易发生高处坠落的高度。70%的高处坠落事故发生在高度不到 9 米的地方。由此推断,低作业层的安全防护措施不容忽视。大部分事故发生在屋顶、结构层、脚手架、梯子、和从临边洞口处,这些事故占有所有高处坠落事件的 80%。因此,为避免高处坠落,在这些位置配备足够的防护设备是必不可少的。为保障监测人员安全及方便操作,保障监测工作顺利进行,涉及 2 米以上高处作业的监测点位需同时配套永久、安全、便于采样、测试的,并带有护栏的监测平台。监测平台符合《固定式钢梯及平台安全要求》(GB 4053.1~3)要求,护栏应符合《固定式工业防护栏杆安全技术条件》(GB 4053.3)要求。根据 GB4053-2009 的相关内容,增加了“采样平台的宽度(平台外侧到烟道壁或排气筒外壁的距离)应至少为直径或当量直径的 1/4,但不得小于 2m,确保监测人员有足够的的工作面积和设备可操作空间;防护栏杆结构要求及扶手、中间栏杆、立柱、踢脚

板等材料的要求参照 GB4053。

监测平台与地面之间应易安全通行，应设计安全的接近方式到达监测平台。当设置固定式钢梯或转梯到达监测平台时，应符合 GB 4053.1 和 GB 4053.2 要求；当设置电梯到达监测平台时，电梯应符合《电梯安装验收规范》（GB 10060）要求，自由降落的提升设备不能用于载人。

《固定污染源烟气排放连续监测技术规范》（HJ 75-2017）规定：采样或监测平台应易于人员和监测仪器到达，当采样平台设置在离地面高度 $\geq 2\text{m}$ 的位置时，应有通往平台的斜梯（或 Z 字梯、旋梯），宽度有 $\geq 0.9\text{m}$ ；当采样平台设置在离地面高度 $\geq 20\text{m}$ 的位置时，应有通往平台的升降梯。

根据环保部文件环办【2015】60 号《关于做好煤发电机组达到燃机排放水平环保改造示范项目评估监测工作的通知》的相关内容，增加了“当采样平台距地面高度不超过 2m 时，可使用固定式钢直梯到达采样平台；当采样平台距地面高度大于 2m 时，基准面与采样平台之间必须建设固定式钢制斜梯、Z 字梯、旋转梯或升降梯。爬梯与水平面的倾角不大于 45° ，爬梯防护护栏高度不低于 1.2m，爬梯梯级长度不小于 900mm，宽度不小于 200mm、高度不大于 200mm，其他建设参数参照 GB4053-2009 执行；当平台高度大于 40 米时，省统调燃煤发电机组必须设置通往平台的电梯或升降机，鼓励有条件的其他超低改造企业也设置通往平台的电梯或升降机。未建设电梯或升降梯的废气总排放口，当采样平台距地面高度超过 20m 时，必须设计并建设安全、方便的监测设备电动吊装装置。”

根据 HJ 75-2017 的相关内容，增加了“确保测试时能顺利开启所有测试断面的全部试验采样孔；采样平台应设置永久性 220V 低压配电箱，内设漏电保护器，为监测设备提供足够的电力（不少于 5000W）；设置接地装置和防雷保护装置，防止雷雨天气发生雷击”。

4.5.3 采样器具

污染源废气中 VOCs 监测的手工采样主要有气袋、采样罐、吸附管、注射器四种，气袋法主要依据 HJ 732-2014《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》；吸附管采样法主要依据 HJ 734-2014《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》；真空瓶或注射器采样法主要依据 HJ/T38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》。

规范中对采样气袋的容积提出了不少于 10 升的要求，主要是考虑到样品气的代表性，美国 EPA method18 要求样品气袋的容积为 10~50 升，日本 JIS B 7989:2008 中规定样品气袋的容积不少于 20 升。

4.6 无组织排放废气监测技术要求

无组织排放废气监测技术要求参考了《大气污染物无组织排放监测技术导则》（HJ/55-2000）、《印刷业挥发性有机物排放标准》（DB11/1201-2015）等方法。

一般情况下，厂界的无组织排放监控点的数目和设置，按照 HJ/55-2000 执行，在单位周界 10m 范围内的浓度最高点布设，监控点最多可设置 4 个，参照点只设 1 个。

生产设施（车间）在带有集气系统的密闭工作间完成，无组织排放监控点设置在密闭工作间（车间）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；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。

4.7 非甲烷总烃和TVOC的测定

4.7.1 监测方法及原理

非甲烷总烃或总烃作为固定污染源及厂界无组织 VOCs 排放的常规控制指标，其监测结果往往作为衡量固定污染源 VOCs 排放污染情况的重要依据，因此在监测过程中须尽量获得准确、可靠的非甲烷总烃或总烃监测数据，为环境管理部门提供技术支持。

《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》（HJ/T 38—1999）、《固定源排放 采用气相色谱法测定甲烷浓度的手动方法》（ISO 25139—2011）、“总烃和非甲烷烃测定方法一（B）”（《空气和废气监测分析方法（第四版）》）、《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（HJ 604—2011）、《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》（HJ 1012—2018）的基本技术路线相似，即用特定色谱柱分离出甲烷进行定量，然后以空柱定量总烃，利用差减法得出非甲烷总烃。

经资料查询研究，还有如下其他原理检测方法：

- （1）美国环保署（USEPA）制定的《环境空气 非甲烷有机物的测定 低

温预浓缩/直接火焰离子化检测法》(METHOD TO—12)，美国材料与试验协会 (ASTM) 颁布的《用低温预富集和直接火焰离子检测法测定环境空气中非甲烷有机化合物 (NMOC) 的试验方法》(D5953M—96 (2009)) 的基本技术路线，采样罐采样，冷冻预浓缩，去除环境空气中的甲烷、氮气、氧气等，再加热气化后经 FID 直接检测，优点在于有低温预浓缩过程，检出限更好，但仪器复杂。

(2) 美国环保署 (USEPA) 制定的《总气态非甲烷有机物排放的测定 (以碳计)》(Method 25) 的基本技术路线，测定固定污染源中的总气态非甲烷有机物，碳分子筛柱将非甲烷有机物分离后，将其催化氧化为二氧化碳，再还原为甲烷，用 FID 检测。优点在于消除不同化合物在检测器上的响应差异，但仪器复杂。

(3) 反吹法，样品进样后，通过色谱柱，首先甲烷到达检测器，之后通过一个反冲阀改变载气的流向，将其他有机物导入检测器测定非甲烷总烃，如荷兰 Synspec Alpha—115 甲烷/非甲烷总烃在线分析仪便是采用该方法，未见相关出台的标准方法。

目前，采用的现场玻璃注射器采样，实验室气相色谱法分析会造成实际样品的损失，导致非甲烷总烃的监测结果偏低。在本标准方法中，充分考虑防爆安全的条件下，优先选择现场直接测试法测定污染源非甲烷总烃。

4.7.2 适用范围和检出限

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。

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。

便携式分析仪器的方法检出限主要依赖仪器性能，本方法测定总烃、甲烷的检出限均为 0.07 mg/m^3 （以碳计），测定下限为 0.28 mg/m^3 （以碳计）。TVOC 的检出限为 0.2 mg/m^3 ，测定下限为 0.4 mg/m^3 。

4.7.3 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总烃、甲烷或各种组分的含量，非甲烷总烃含量为总烃含量减去甲烷含量。TVOC 为检出对各种组分含量加和得到。

4.7.4 仪器和设备

给出了便携式气相色谱仪器的基本结构。该采样设备分为采样枪和分析装置。对每个部件内的具体参数均作出详细要求。其中特别值得关注的是，采样设备需全程高温加热，对伴热管线要求较高，保证冷凝水不凝结。同时探头连接处需要装有颗粒物过滤处理器。

4.7.5 仪器的技术要求

非甲烷总烃分析仪器参考 HJ 1012-2018 便携式仪器比对标准内对参比方法准确度的技术要求，以及各监测方法的不同技术要求，根据可行性、从严性的原则，制定通用的监测仪器技术要求如下：

- a) 线性误差：不超过 2%；
- b) 示值误差：不超过 5%（浓度值小于等于 40 mg/m^3 时，不超过 10%）；
- c) 定量重复性：不超过 2%；
- d) 加标回收率：80%~120%；
- e) 仪器分析周期：非甲烷总烃 ≤ 2 分钟；
- f) 采样管加热及保温温度大于 120°C ，温度可调，确保烟气中水分完全汽化；
- g) 其他性能应符合 HJ/T 1012-2018 的要求。

在测试总挥发性有机物时，针对国内外已有的各类原理的便携式挥发性有机物监测仪器，选择气相色谱法-氢火焰离子化检测器原理的监测仪器进行了现场比对试验。

进行在实验室和现场分别进行测试，从图 2 可以看出便携式气相色谱仪分析 20 mg/m^3 的 VOC 气体时物质分离情况，大部分物质能够明显分离，从图 3 可以

看出，便携式气相色谱仪能够满足现场监测需求。

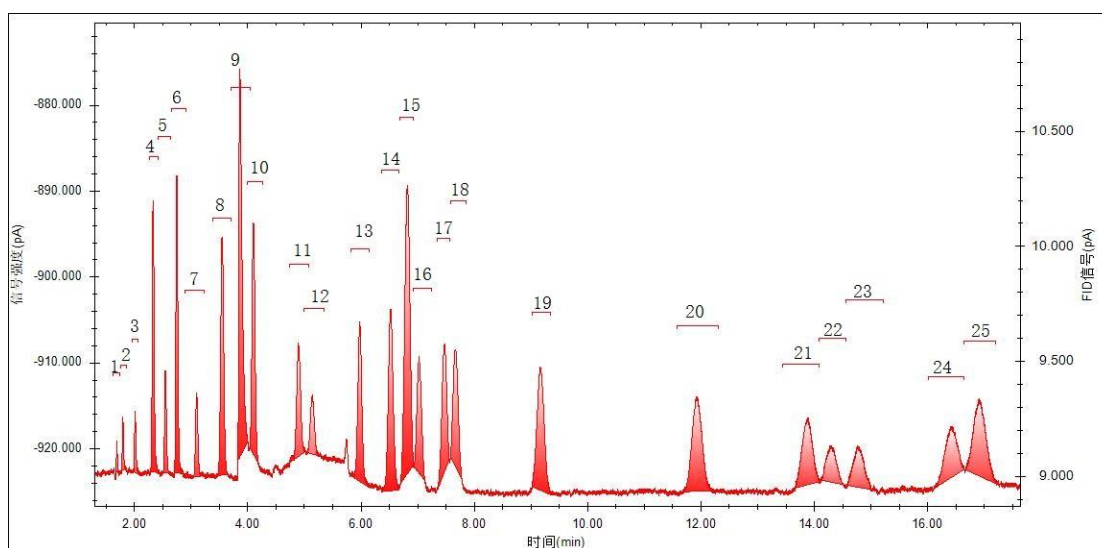


图2 便携式气相色谱仪测量 20mg/m³ 的 VOC 物质谱图

表 4.4 VOC 气体编号表

序号	物质	序号	物质
1	二氟一氯甲烷	14	乙苯
2	环氧乙烷	15	间/对二甲苯
3	二氯甲烷	16	环己酮
4	乙酸乙酯/丙烯酸甲酯	17	苯乙烯
5	1,2-二氯乙烷	18	1,2-二甲苯
6	苯	19	异丙苯
7	三氯乙烯	20	1,3,5-三甲苯
8	甲基环己烷	21	1,2,4-三甲苯
9	N,N-二甲基甲酰胺	22	1,3-二氯苯
10	甲苯	23	1,4-二氯苯
11	乙酸异丁酯	24	1,2,3-三甲苯
12	四氯乙烯	25	1,2-二氯苯
13	氯苯	/	/

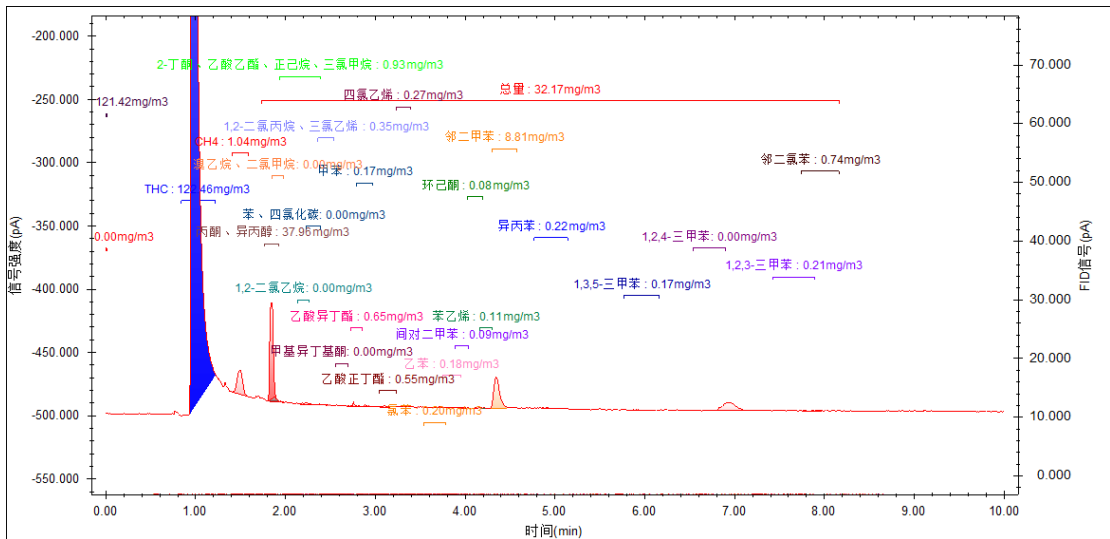


图3 便携式气相色谱仪印染厂现场测量挥发性有机物测量谱图

4.7.6 样品采集

按照《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）和《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397）的规定选取采样点。

采样枪前端的颗粒物过滤器应为陶瓷或不锈钢材质等低 VOCs 吸附材料，过滤器、采样枪、采样管线加热温度应比废气温度高 10°C，应不低于 120°C。

4.7.7 分析步骤

便携式气象色谱仪应事先使用市售有证标准物质进行参比物质的标定，储存在分析仪器或者现场可快速连接分析仪等外部电子设备当中。

便携式气象色谱仪应包含电源供给、伴热采样探头单元、可充放高压气瓶、毛细柱单元、检测器和电脑控制单元，通过电脑自动控制采集样品进入系统进行分析并给出结果。

对于采集到等气体样品，通过定量环取样，进行定量分析。

4.8 特征项目的测定

在本标准方法中，固定污染源特征项目的监测方法根据污染源排放类型分为有组织监测方法和无组织监测方法，在不同的排放类型下，根据 VOCs 的具体化合物选择对应的监测方法。

表 4-1 为我国标准体系中固定污染源排放 VOCs（单独污染物）的相关监测方法，表 4-2 为我国标准体系中固定污染源排放 VOCs（多种污染物）的相关监测方法，表 4-3 为我国标准体系中无组织排放 VOCs 的相关监测方法。

表 4-1 我国标准体系中固定污染源排放 VOCs（单独污染物）的相关监测方法

污染物	标准号	标准名称	采样方法
酚类	HJ/T32-1999	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	吸收液
甲醇	HJ/T33-1999	固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法	注射器
氯乙烯	HJ/T34-1999	固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法	注射器
乙醛	HJ/T35-1999	固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法	吸收液
丙烯醛	HJ/T36-1999	固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法	注射器
丙烯腈	HJ/T37-1999	固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法	吸附管(活性炭)
非甲烷总烃	HJ/T38-1999	固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法	注射器
	HJ 1012-2018	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	现场直读
氯苯类	HJ/T39-1999	固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法	吸附管(特殊吸附剂)
	HJ/T66-2001	大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法	吸附管(特殊吸附剂)

表 4-2 我国标准体系中固定污染源排放 VOCs（多种污染物）的相关监测方法

污染物	标准号	标准名称	采样方法
苯、甲苯、二甲苯（邻、间、对）、乙苯、苯乙烯等 24 种	HJ 734-2014	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	吸附管
苯、甲苯、二甲苯（邻、间、对）、乙苯、苯乙烯、1, 2, 4-三甲苯、1, 3, 5-三甲苯等 61 种	HJ 732-2014	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	气袋法

表 4-3 我国标准体系中无组织排放 VOCs 的相关监测方法

污染物	标准号	标准名称	采样方法
挥发性有机物	HJ 759-2015	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	金属罐
	HJ 644-2013	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	吸附管
挥发性卤代烃	HJ 645-2013	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	吸附管
总烃	HJ 604-2011	环境空气 总烃的测定 气相色谱法	注射器
苯系物	HJ 584-2010	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	吸附管
苯系物	HJ 583-2010	环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法	吸附管
酚类化合物	HJ 638-2012	环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法	吸附管
醛、酮类化合物	HJ 683-2014	空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	吸附管
甲醛	GB/T 15516-1995	空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	吸收液

硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二硫化物	GB/T 14678-93	空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二硫化物的测定 气相色谱法	采气瓶
三甲胺	GB/T 14676-93	空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法	吸附管
非甲烷总烃	HJ 1012-2018	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	现场直读

4.9 采样频次和采样时间

4.9.1 总烃、甲烷和非甲烷总烃

固定污染源有组织和无组织排放废气的总烃、甲烷和非甲烷总烃的采样的频次及时间参照 DB11/T 1484-2017 中对采样频次和采样时间的要求予以相关规定，增加间歇性排放，排放时间小于等于 10min 时选择应在排放时段内连续测试，以测试的平均值作为测试结果。

4.9.2 总挥发性有机物

由于总挥发性有机物的分析周期较长，固定污染源有组织和无组织排放废气的总挥发性有机物的采样频次应以正常生产周期内，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。

4.9.3 特征项目

根据目标物质的相应方法，按照 HJ 732 规定，采用气袋法采样系统进行样品采样，然后使用分析仪器对气袋中废气样品进行测定。

4.10 监测分析方法的选择

监测分析方法的选用时，应充分考虑相关排放标准的规定、被测污染源排放特点、污染物排放浓度的高低、干扰等因素。正确选择监测分析方法，是获得准确结果的关键因素之一。选择分析方法应遵循的原则是：检出限能满足定量要求；方法成熟、准确；操作简便，易于普及。目前对测定项目的分析方法主要有以下两个层次，它们相互补充，构成完整的监测分析方法体系。

(1) 标准方法，包括国家、地方、行业标准方法，这些方法比较经典、准确度较高，是环境污染纠纷法定的仲裁方法，也是用于评价其他分析方法的基准

方法。

(2) 由 ISO、EPA 等国际方法部门规定或推荐的方法，这些方法在国际应用成熟，但经过研究可以作为参考方法予以推广，在使用中积累经验，不断完善。

4.11 质量保证和质量控制

4.11.1 监测仪器设备的检定和校准

本规范中的现场监测仪器设备监测和校准主要参考了 HJ/T 38、HJ 604 中的相关规定及内容。保证在现场采样及分析时的设备稳定性和准确性就显得尤为必要。而目前挥发性有机物分析检测已逐步由实验室分析方法向现场直读式仪器法在进行过渡，要重视直读便携式仪器在长期使用过程中，自身存在稳定性偏差、重复性的问题，因此应及时维护校准，保证仪器使用的可靠性。

对特征项目监测时，应按照 HJ/T 373、HJ397 中规定执行。

4.11.2 监测仪器设备的质量检验

特征项目监测仪器设备的技术要求应符合相关标准的规定，便携式气相色谱仪的技术要求主要参照 HJ 1012-2018 中规定。

4.11.3 实验室内分析质量保证和质量控制

实验室分析中对实验室环境、有证标准物质、样品管理提出了要求。

4.12 其他

各监测分析方法中的质量保证和质量控制要求应严格执行，不再在本规范质量控制措施中重复阐述。

4.13 附录说明

本标准中附录共计 7 个，附录 A、B、C 为规范性附录。附录 D、E、F 为资料性附录。

附录 A 为固定污染源废气 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 B 为固定污染源废气 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。

附录 C 为固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式气相色谱-质谱法。

附录 D 为固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃标准监测方法表。

附录 E 为行业排放标准中所含特征项目表。

附录 F 为固定污染源废气特征项目标准监测方法表。

5 国际或国外标准的引用

本标准是为配合国家相关排放标准的实施而制定的,标准制定中充分参考了美国、欧盟、日本、台湾等相关标准。Method-18 《Measurement Of Gaseous Organic Compound Emissions By Gas CHROMATOGRAPHY》, Method-25 《DETERMINATION OF TOTAL GASEOUS NONMETHANEORGANIC EMISSIONS AS CARBON》, EN12619-2013 《Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon. Continuous flame ionisation detector method》, HJ/T 38-1999 《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定》, HJ 604-2011 《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》, HJ 1012-2018 《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》等文本。

6. 参考文献

- [1] Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon. Continuous flame ionization detector method. **BS EN 12619-2013**
- [2] 《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》 HJ/T373-2007
- [3] 《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定》 HJ/T 38-1999
- [4] 《固定污染源排气中颗粒物和气态污染物采样方法》 GB/T16157-1996
- [5] 《固定源废气监测技术规范》 HJ/T 397-2007
- [6] 《固定污染源排气中挥发性有机物的采样气袋法》 HJ732-2014
- [7] 《环境监测 分析方法标准修订技术导则》 HJ 168-2010
- [8] 《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》 HJ 1012-2018
- [8] 陈军,乐小亮,何娟等.非甲烷总烃测定中若干问题的研究[J].中国环境监测,2013,29(5):129-131.
- [9] 齐文启,武攀峰,敬红等.关于非甲烷总烃(NMHC)的测定及结果表示[J].中国环境监测,2009,25(4):30-31

- [10] 吴诗剑,季蕴佳,王臻等.双柱双检测器气相色谱法同时进样分析非甲烷烃[J].中国环境监测,2008,(5):4-7.
- [11] 王铁宇,李奇锋,吕永龙等.我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究[J].环境科学,2013,34(12):4756-4763.
- [12]]高德才,杨东胜.国内外防爆标准及防爆电气设备选型综述[C].全国冶金自动化信息网 2014 年年会论文集.2014:300-303.
- [13] 刘玉梅,王赤字.爆炸性气体环境危险区域范围划分的标准[J].油气田地面工程,2014,(8):59-59,60.
- [14] 《DETERMINATION OF TOTAL GASEOUS NONMETHANEORGANIC EMISSIONS AS CARBON》 EPA Method-25
- [15] 《Measurement Of Gaseous Organic Compound Emissions By Gas CHROMATOGRAPHY》 EPA Method-18
- [16] 《Measuring method for volatile organic compounds in flue gas by analyzers》 JIS B7989-2008
-