

附件五：

# 固定污染源排气中挥发性有机物的采样 气袋法

Sampling of volatile organic compounds from stationary sources using bags

（征求意见稿）

## 编制说明

标准编制组

2009年1月

# 目 录

1. 前言 .....	2
2. 标准制定必要性.....	3
3. 标准制定思路.....	3
4. 方法制定.....	3
5. 标准方法的其它说明事项.....	13
6. 参考资料.....	13

## 1. 前言

### 1.1 任务来源

在我国炼油、有机化工、农药、医药、电子、印刷包装、铸造、涂装、塑料及橡胶制品、家具、制鞋、服装干洗等行业中，由于大量生产或使用有机物质及溶剂，广泛存在着 VOCs 排放。它们不仅是生成臭氧、形成光化学烟雾的前体物质，有一些还是直接危害人体健康的有毒有害物质，另外一些 VOCs 物质的异味则会造成严重的扰民。随着我国经济、社会的发展，常规污染物（颗粒物、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等）普遍得到控制，但 VOCs 污染在一些行业，特别是城市地区越来越突出，成为影响空气质量改善的制约因素，迫切需要控制。为此中国环境科学研究院开展了《环境污染物排放关键技术标准研制》研究，其中 VOCs 控制标准及监测方法是重要内容。

根据研究工作需要，上海市环境监测中心承担了《VOCs 排放监测（采样）方法标准》编制任务，项目于 2007 年年底启动。监测方法标准包括固定污染源有组织排放监测和逸散泄漏排放源监测两个部分，对排气筒 VOCs 排放，分析目前采样（GB/T16157）、分析方法（HJ/T38）的适用性，如不适用，提出配套的监测方法标准；对储罐呼吸、废水表面挥发、设备与管线组件泄漏等 VOCs 逸散性排放，提出适用的监测方法标准。

### 1.2 完成的主要工作

标准方法编制小组收集了国内外挥发性有机物污染源监测的方法和标准，以及相关的文献。在对现有的固定污染源排气中挥发性有机物监测方面的采样和分析方法分析的基础上，对我国环境监测系统的实际技术水平、条件等现状进行了调研，对其中现有的有组织排放监测采样方法（GB/T16157）、分析方法（HJ/T38）的适用性作了分析。另外，调研了国外相关的挥发性有机物采样技术和监测方法标准，重点研究和参考了美国 EPA 的 method-18。通过以上工作确定了监测方法标准的内容和框架，编制完成了《固定污染源排气中挥发性有机物的采样气袋法》。

## 2. 标准制定必要性

### 2.1 背景

国内目前在挥发性有机物气体有组织排放监测所使用采样方法是《固定源废气监测技术规范》HJ/T 397-2007（即原《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》GB/T16157-1993）中真空瓶和注射针筒采样方法，虽然在国标中提及到可以使用气袋采样，但没有明确所用气袋采样的装置和方法。气袋采样技术与真空瓶和注射针筒的采样还是存在较大的不同之处，而氟塑料气袋采样在国外是一项成熟并得到广泛应用的挥发性有机物有组织排放采样技术，因此通过制定一个气袋采样的方法可对现用国标 HJ/T 397-2007 进行补充和完善，推动我国有组织排放挥发性有机物采样技术规范化的进程。

### 2.2 目的

编制《固定污染源废气中挥发性有机物气袋采样法》，是对国外的成熟并广泛应用的挥发性有机物有组织排放采样技术的引进，该项技术具有操作简便、实用等优点，对国内目前所使用的国标采样方法是一个很好的补充和完善。其推广应用可以有效地提高挥发性有机物监测采样的效率。

## 3. 标准制定思路

对于排气筒有组织排放监测方法，先对现有国标采样和分析方法的分析和适用性评价；比对外国相关的方法，提出替代或完善的方法，以国外成熟的方法为基础，并在国内适用，可推广的原则来制定采样方法。

## 4. 方法制定

### 4.1 现有国内外方法研究

#### 4.1.1 国标采样方法

国家标准方法中没有专门的针对排气筒挥发性有机物的采样方法，把挥发性

有机物归入“气态污染物”一类，其采样由国标方法 HJ/T 397-2007《固定源废气监测技术规范》和 GB/T 16157-1996《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》来规范。这两个标准的内容基本相同，HJ/T 397-2007 是 GB/T 16157-1996 的改进版本。挥发性有机物属于气态污染物，适用于 GB/T 16157 中 9.3 条规定的吸收瓶或吸收管采样系统（图 28）、真空瓶采样系统（图 29）或注射器采样系统（图 30）三种采样方法。

各国标分析方法，多采用直接采样技术，即现场将样品采集到专用容器，真空瓶或注射器中，带回实验室分析。如 HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》中均明确应用标准中真空瓶采样系统或注射器采样系统的步骤。

#### 4.1.2 国外相关方法

国外的排气筒挥发性有机物监测方法以美国 EPA 的系列方法为代表，基本上与我国现在应用的国标方法类似。监测的指标有总气态有机物（总碳氢）和单个的有机污染物，实验室或（现场分析）采用气相色谱技术，采样也使用吸附介质采样和直接采样两种原理的采样技术。

可供参考的主要美国 EPA 的排气筒挥发性有机物监测方法有以下：

- Method 18 “气相色谱测定排气中气态有机物（Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography）”
- Method 106 “固定污染源排气中氯乙烯的测定（Determination of Vinyl Chloride Emissions From Stationary Sources）”
- SW846 0030 “挥发性有机物采样系统（Volatile Organic Sampling Train）”
- SW846 0040 “使用 Tedlar®袋采集燃烧排放源排气中主要有毒有害有机物的采样方法（Sampling of Principal Organic Hazardous Constituents from Combustion Sources Using Tedlar® Bags）”

这些方法与我国现在使用的国标中的在技术上最大的不同处主要是在采样的部分。

其中使用吸附介质采样技术上，多使用低温冷凝吸附法，个别方法还使用直

接将样品挥发性有机物直接低温冷凝的技术。低温冷凝采样技术对采样设备的技术条件有较高的要求。我国国标采样方法 HJ/T 397-2007 和 GB/T 16157-1996, 以及各种挥发性有机物的国标测定方法中均没有应用这种技术。

而在直接采样法中, 美国方法所使用的采样容器多使用的聚氟乙烯 (PVF) 材料的气袋采样, 而不使用我国国标中使用的真空瓶和注射针筒。例如, 美国杜邦 (DUPON) 公司生产的高分子材料 Tedlar®PVF, 其气密性和化学惰性很好, 气袋采样操作也较方便。

另外, 国外方法中还有在现场使用仪器直接监测排气筒内挥发性有机物的监测方法, 德国就有使用便携式 FID 监测固定污染源排气中的总碳氢 (THC) 的方法。美国的方法 Method 18 中也有使用气相色谱仪在现场直接分析排气中挥发性有机物浓度的方法内容。现场分析, 没有样品采样和保存、运输的环节, 避免采样介质或容器对样品浓度的造成的损失。该类方法对现场监测仪器有较高的要求, 最好是便携式的仪器, 同时, 由于分析过程中的在现场的实验条件不能像实验室那样进行控制, 所以样品分析的精度和准确度会受到一定损失。尽管如此, 现场分析仍是一种值得提倡的监测方法。

某些污染排放源排放废气情况特殊, 除了通用的监测方法外, 对个别的污染源, 美国 EPA 还专门制定应用于该特定排放源的方法。美国 EPA 污染源采样方法的体系有一个特点, 其方法体系中有一个污染源监测方法制定的原则方法, 监测对象或其它机构可以自行开发新的监测方法, 如果新方法满足原则方法中的技术和 QA/QC 要求, 通过认证也视为合法, 与其它已颁布的方法地位相同。这样的做法不限制具体的监测技术, 较为科学和灵活。

#### 4.1.3 现有国标方法的适用性和不足

国标 HJ/T 38-1999 非甲烷总烃挥发性有机物排气筒监测方法的采样规范对应的是国标采样方法 HJ/T 397-2007(和 GB/T 16157-1996 实际上是一套方法), 其中真空瓶采样和注射器这两种采样方法都属于直接采样法, 相对于吸附管采样, 其操作更简便, 标准中对采样的要求和质量控制/质量保证要求都规定地较为详细, 包括采样容器的检漏、清洗、采样系统检漏、采样管采样要求等等。两种方法所采用的采样容器都可以每次清洗反复使用, 也使其监测成本较低。这两

种采样技术在我国的环境监测系统中普及基础也非常好。

但相比国外方法所采用一次性使用的聚氟乙烯气袋来说，国标方法的采样容器真空瓶或注射器均不易携带和使用；虽然可以进行清洗反复使用，但增加了清洗操作程序，如果内壁表面没有清洗干净，会因上次样品在采样容器中的吸附存留而导致空白污染，影响监测结果的质量；另外，注射器和真空瓶在气密性上相对气袋要差，真空瓶在采样前还必须使用真空表检查其气密性，操作比较繁琐。

另外，HJ/T 397-2007 是一个各种废气采样规范，对挥发性有机物的采样特性没有明确的表述，采样技术条文较笼统缺乏针对性。

虽然国标方法中的条文中与吸收瓶、吸附管、真空瓶和注射器一起也提到了“气袋”这种采样容器（HJ/T 397-2007 “8.2.1.1 原理：通过采样管将样品抽入到装有吸收液的吸收瓶或装有固体吸附剂的吸附管、真空瓶、注射器或气袋中，样品溶液或气态样品经化学分析或仪器分析得出污染物含量。”），但方法规范了前四种采样介质的采样方法，但没有气袋的采样方法。气袋采样方法，即真空箱采样技术，与前四种采样介质的采样方法是明显不同的技术。国标方法虽然提到气袋采样，但没有对应的具体的气袋采样方法，是该标准的一个较为明显的不足之处。

尽管现有国标方法 HJ/T 397-2007 作为挥发性有机物排气筒监测的指导规范在其采样的技术和规范本身仍有不足，但其具有相当的实用性和可操作性，可以满足挥发性有机物监测采样尤其是非甲烷总烃监测采样的要求。

气袋采样方法是国外成熟，应用最广泛的排气筒挥发性有机物采样技术。近年来在监测领域，气袋采样方法在国内应用也越来越多，而目前却没有对应的国标方法。鉴于气袋方法的诸多优点和实际监测的需要，通过编制气袋采样的国标方法，可作为 HJ/T 397-2007 方法（真空瓶和注射器）的很好补充，完善国标方法体系。

## 4.2 气袋采样方法的制定

### 4.2.1 聚氟乙烯气袋采样方法的优点

聚氟乙烯（polyvinyl fluoride，PVF）薄膜气袋采样方法，真空箱采样技术，是国外成熟且应用最广泛的排气筒挥发性有机物采样技术，近年来国内在监测领

域，气袋采样方法的应用也越来越多。美国杜邦（DUPON）公司生产的高分子材料 Tedlar® PVF，由于其气密性和化学惰性极好，自上世纪 70 年代以来被广泛应用于气体采样技术。随着我国环保和经济的蓬勃发展，我国聚氟乙烯气体采样袋的使用量也是逐年增加，据不完全统计，2006 年作为气体采样袋的聚氟乙烯材料使用量超过 2.5 吨。

相比国标方法中的真空瓶或注射器采样技术，聚氟乙烯气袋采样技术具有以下优点：

- 化学惰性好且一次性使用，避免应反复使用而产生的空白污染，影响监测结果的质量。
- 气密性好，注射器和真空瓶在气密性上相对气袋要差，气袋如有泄漏相比注射器和真空瓶更容易被检出。
- 易携带、运输和使用方便，注射器和玻璃材质的真空瓶属于易碎材质，运输和采样时都需小心。

#### 4.2.2 主要参考方法

标准方法制定的以美国 EPA 的方法中的内容为基础，美国 EPA 的 Method 18（Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography）是主要的参考方法，引用了其中气袋采样系统（图 18-9）、采样设备材料（8.2.1.1.1）和采样步骤（8.2.1.1.2）。另外还参考了 EPA SW846 0040 方法（Sampling of Principal Organic Hazardous Constituents from Combustion Sources Using Tedlar® Bags）中的相关内容。

同时参照国标方法 HJ/T 397-2007 中“气态污染物监测采样”一章中形式，并对其中个别条款进行直接的引用。直接引用的内容有采样位置要求、采样频次和时间以及实验室分析的质量保证部分，具体条文如下

- 6.1.1 采样位置。原则上应符合 HJ/T 397-2007《固定源废气监测技术规范》中 5.1 章节中的规定。
- 6.2 采样频次和时间。应符合 HJ/T 397-2007《固定源废气监测技术规范》中 10.章节中的规定。
- 7.7 实验室分析质量保证。应符合 HJ/T 397-2007《固定源废气监测技术规范》中 13.4 章节中的规定。



另外，我国的国标方法中唯一应用真空箱采样技术的是 GB/T 14678-93《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》，是应用在环境空气采样，而不是排气筒采样，该国标方法的真空箱采样技术也作为本方法研制的一个参考。

#### 4.2.3 适用范围确定

标准的适用范围：“本标准适用于固定污染源排气中挥发性有机物监测（包括非甲烷总烃和各种挥发性有机污染物的测定）的手工采样”。明确适用的是挥发性有机物的采样手工方法。

#### 4.2.4 方法原理和采样气袋材料的限定

标准的方法原理：“使用真空箱、抽气泵等设备将固定污染源排气筒排放的废气不经过气泵等易玷污和吸附挥发性有机物的设备，直接采集并储存到表面光滑并化学惰性优良的薄膜气袋，（如 PVF 聚氟乙烯）薄膜气袋中”。其中概括了真空箱技术原理，同时明确本标准所指的气袋的材质特性，表面光滑并化学惰性应相当于聚氟乙烯（PVF）材质的薄膜气袋。

国外挥发性有机物采样方法中使用的气袋材质都限定聚氟乙烯（PVF）一种材质，因为目前公认只有这种材质的薄膜的表面光滑不易吸附，且化学惰性好，接近清洁的光滑的玻璃表面，适合挥发性有机物气体样品的存储。因此在标准“4.方法原理”和“5.设备和配件”以及“7.质量保证和质量控制”中对气袋的采样材质作了严格的限定。在 7.2 中对将来可能出现的优于聚氟乙烯（PVF）的材质的气袋，如果有通过实验证明该材质在保存 VOCs 气体样品的能力相当于或优于 PVF 薄膜气袋，也允许使用。

#### 4.2.5 聚氟乙烯（PVF）气袋和注射器比对实验

为确定聚氟乙烯（PVF）气袋在存储样品的稳定性，与目前国标方法中采用注射器进行了实验比对。

挑选泄漏较少的注射器，在一批新的 100ml 注射器中随机取 5 只，按 HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》7.1 中的要求使用

磷酸溶液洗涤，然后用去离子水漂洗干净。干燥之后将注射器抽气到满量程处，用橡皮密封塞塞住前端进气口，然后进气口向下顶住桌面，竖直搁置在实验室桌上。第二天约 16 小时后，5 个注射器的内气体体积读数都用不同程度的下降，下降幅度在 5ml 至 15ml 之间。说明每个注射器都有不同程度的泄漏，不能做到完全密封性，相比气袋能够做到很好的密封，即使有因破损而泄漏，也非常容易被检查到而被弃用。

挑选泄漏量最少的注射器，重新进行清洁干燥，抽取甲烷和丙烷钢瓶内的混合标准气体至满量程，然后用橡皮密封塞塞住前端进气口，然后进气口向下顶住桌面，竖直搁置在实验室桌上；同时将标准气体注入一个新的 1L 体积的聚氟乙烯（PVF）气袋至满容积的 80% 左右后关闭气袋的进气口阀门，放置在注射器边上。标准气体中甲烷以碳计的浓度为  $11.3\text{mg}/\text{m}^3$ ，丙烷以碳计的浓度为  $32.1\text{mg}/\text{m}^3$ ，因此以碳计的总烃浓度为  $43.4\text{mg}/\text{m}^3$ 。

先后按 HJ/T 38-1999 中的实验室方法用事先用标准气体校准好的气相色谱测定注射器和气袋中总烃和甲烷的浓度，并记录进样时间。之后每隔 1 小时先后测定两种采样容器中的总烃和甲烷浓度，共测定了 5 次，得到了 4 个小时内两种容器中样品浓度的衰减变化结果。见表 4.1 和图 4.1。

表 4.1 气袋和注射器比对实验结果

分析时段	气袋				注射器			
	总烃		甲烷		总烃		甲烷	
	浓度 $\text{mg}/\text{m}^3$	衰减率	浓度 $\text{mg}/\text{m}^3$	衰减率	浓度 $\text{mg}/\text{m}^3$	衰减率	浓度 $\text{mg}/\text{m}^3$	衰减率
首次	43.00	0%	11.34	0%	43.96	0%	11.58	0%
1 小时后	42.35	2%	11.14	2%	42.39	4%	11.25	3%
2 小时后	41.01	5%	10.93	4%	39.07	11%	10.24	12%
3 小时后	38.60	10%	10.37	9%	38.96	11%	10.06	13%
4 小时后	36.56	15%	9.77	14%	36.98	16%	9.95	14%

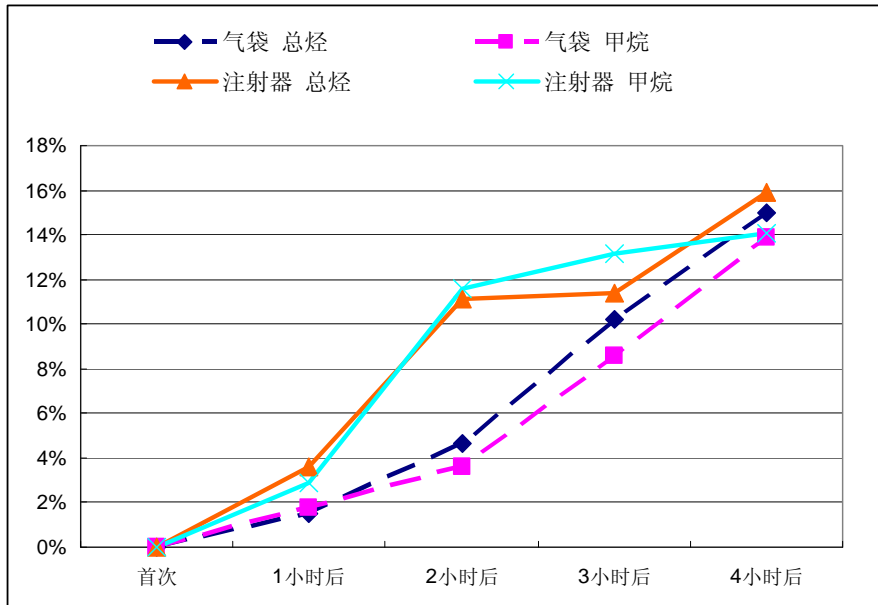
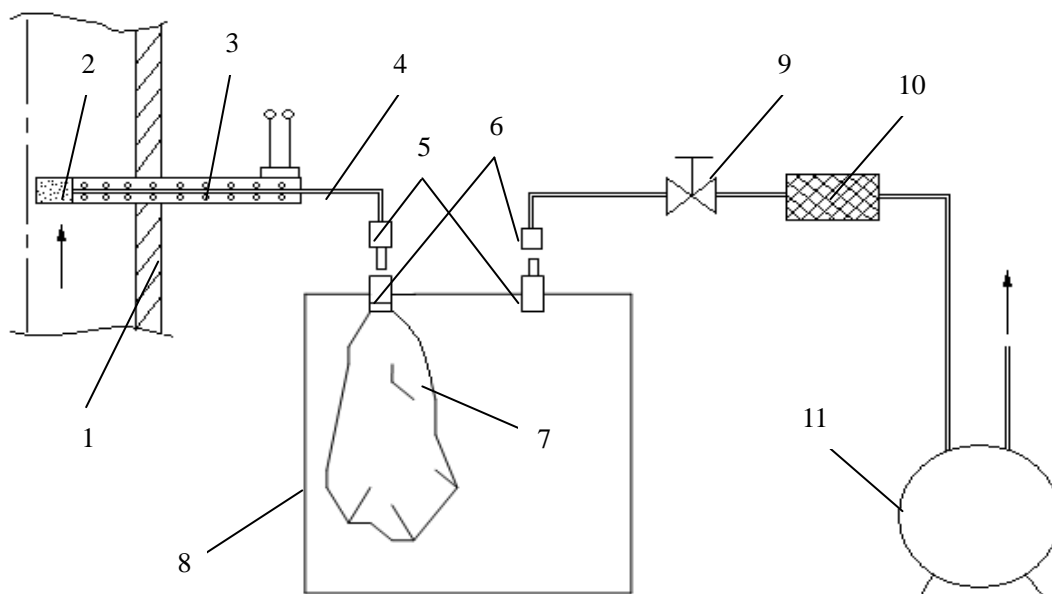


图 4.1 气袋和注射器比对实验衰减率比较

如结果所示，两种容器中的标准气体在 4 小时内的衰减趋势和衰减程度基本一致，气袋在各时段的衰减率总体还略优于注射器，尤其在前 2 小时内，即气袋的密封和惰性优于国标方法中的注射器玻璃表面，因此聚氟乙烯（PVF）气袋可以作为挥发性有机物的采样容器。

#### 4.2.6 采样系统的设计

图 4.2 为真空箱气袋采样系统示意图，系统设计参考了美国 EPA 方法 18 的系统，而加热采样管、活性炭过滤器和抽气泵部分参照了国标 HJ/T 397-2007 中真空瓶和注射器采样系统的设计。该系统兼顾了国内现有的采样系统设备配置，使用者如果原先有真空瓶和注射器采样系统的，只要添置真空箱系统就可以了。



1—排放管道；2—玻璃棉过滤头；3—加热采样管；4—Teflon 采样管；5—快速接头阳头；6—快速接头阴头；  
7—聚氟乙烯薄膜采样气袋；8—真空箱；9—阀门；10—活性炭过滤器；11—抽气泵。

图 4.2 气袋采样系统

#### 4.2.7 设备要求的规定

采样设备要求的制定根据设计的采样系统,参考了 EPA 方法 18 和国标 HJ/T 397-2007 对应的条文。

对采样系统中样品气体经过的气路的设备的材质作了明确的规定。其中加热采样管内壁和采样连接管的材质都要求为聚四氟乙烯树脂 (PTFE); 快速接头材质为不锈钢材质。采样气袋明确容积为 1L 以上的表面光滑程度和化学惰性相当于或优于聚氟乙烯薄膜 (PVF) 采样气袋, 并有可接上采样外管的聚四氟乙烯树脂 (PTFE) 材质的阀门接头。

采样系统中的主要设备真空箱的要求是: 硬质透明密封容器, 如一定厚度的有机玻璃材质的容器, 真空箱上盖可开启, 盖下四边有密封条。

采样抽气泵的要求为: 至少提供 1L/min 流量的隔膜泵或其它类型的泵。

#### 4.2.8 质量保证和质量控制措施内容

本章节中采样管进气口位置、采样系统检漏和实验室分析质量保证等内容直接采用了国标 HJ/T 397-2007 中的内容。

气袋不同于真空瓶活注射器，不能进行彻底的清洗，因此必须使用未使用过的气袋，如果重复使用，就必须使用仪器进行空白分析。本章节中的采样气袋的一次性使用原则，如果重复使用采样气袋，必须在采样前进行空白实验的要求，是确保样品不受空白干扰的重要措施。空白认证实验的步骤为：在已经使用过的气袋中注入除烃零空气后密封，室温下放置一段时间，使用相对应的实验室分析方法测定袋内气体所测指标的浓度，如果所测指标浓度全都低于对应的方法检测限，可继续使用该气袋，抽空袋内气体后保存；否则就必须弃用该气袋。

对于采样气袋的材质即保存 VOCs 气体样品的能力，本章节中规定了如果使用的采样气袋材质不是聚氟乙烯（PVF）材质，应进行比对实验或提供相关实验数据，证明该种材质的气袋保存 VOCs 气体样品的能力相当于或优于聚氟乙烯（PVF）薄膜气袋。目前最好的薄膜气袋材质仍是聚氟乙烯材质，将来如果有优于该种材质的薄膜气袋出现的话，只要能证明其性能不比聚氟乙烯薄膜差，也允许使用。

本章节中明确了气袋样品的保存方法，即在运输过程中应采取保温措施，并避光保存。这样做是避免样品浓度在气袋中的快速衰减，样品气体温度的骤然下降，将可能导致某些气态分子的在气袋内壁的快速冷凝。

另外还明确了样品的保存时间限制，由于样品浓度在采样容器中的不可避免的会衰减，上文 4.2.5 中的实验表明，样品气体在气袋内的前 4 小时内的衰减是连续递增的，因此规定气袋样品应在最短的时间内运输到实验室，原则上应在采样的当天进行分析，以减少样品保存时间和样品浓度的损失。根据上文 4.2.5 中的实验，对于常温样品，理想的气袋样品保存时间应在 2 小时内，浓度损失可以控制在 5% 以内。

### 4.3 方法应用情况

真空箱气袋采样是一项成熟且相对简易的技术，上海市环境监测中心在 2000 年开始就开始开发和应用该项技术。2002 年开始逐渐在排气筒挥发性有机物的监测中应用聚氟乙烯气袋采样，分析指标包括非甲烷总烃和各种挥发性有机化合物。经过多年的实际应用和不断改进，目前的采样系统（即本标准中的系统，如图 2）的各个环节，包括质量控制和质量保证措施，已完全符合美国 EPA 方

法的要求，同时气袋采样方法的方便和实用性受到了现场采样操作人的认可。目前上海市环境监测中心每年使用的气袋已经超过了 1200 个。

## 5. 标准方法的其它说明事项

### 5.1 标准方法的环境效益

《固定污染源排气中挥发性有机物的采样—气袋法》的建立，是对目前使用的污染源气态污染物的采样国标 HJ/T 397-2007 的补充和完善，同时气袋采样方法具有的操作简便、气袋密封性能好等优点，将对我国在排气筒挥发性有机物的监测的效率和质量上有所提高。

### 5.2 与现行国家标准的关系

《固定污染源排气中挥发性有机物的采样—气袋法》可以视作国标 HJ/T 397-2007《固定源废气监测技术规范》中气态污染物手工采样方法的补充和完善。本标准限定只适用于排气筒排放的挥发性有机物的监测采样，对排气筒排放的其它气态污染物不适用。

## 6. 参考资料

- [ 1 ] 《空气和废气监测分析方法》，中国环境科学出版社，2003，第四版
- [ 2 ] 《大气固定源的采样和分析》，中国环境科学出版社，1993
- [ 3 ] 《固定源废气监测技术规范》，HJ/T 397-2007, [S]
- [ 4 ] 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》，GB/T16157-1993, [S]
- [ 5 ] 《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 14678-93, [S]
- [ 6 ] Method 18, Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography , US EPA Title 40 CFR Part 60 Appendix A, [S]
- [ 7 ] Method 106, Determination of Vinyl Chloride Emissions From Stationary Sources, US EPA Title 40 CFR Part 60 Appendix A, [S]

- [ 8 ] Method 0030, Volatile Organic Sampling Train , US EPA SW-846  
CD-ROM Version2.0, [S]
- [ 9 ] Method 0040, Sampling of Principal Organic Hazardous Constituents  
from Combustion Sources Using Tedlar® Bags, US EPA SW-846  
CD-ROM Version 2.0, [S]
- [ 10 ] 《大气污染物无组织排放监测技术导则》， HJ/T 55-2000, [S]
- [ 11 ] Method 301,Field Validation of Pollutant Measurement Methods from  
Various Waste Media, US EPA Title 40 CFR Part 60 Appendix A, [S]