

附件三：

## 挥发性有机物泄漏和逸散排放的测定方法

Determination of leaks and fugitive emissions of volatile organic compounds

（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. 方法制定思路.....	4
4. 方法制定.....	4
5. 标准方法的其他说明事项.....	19
6. 参考资料.....	19

## 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。另外，调研了国外相关的无组织散发挥发性有机物的采样技术和监测方法标准，重点研究和参考了美国 EPA 的 method-21 方法。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《挥发性有机物泄漏和逸散排放的测定方法》征求意见稿。

对新建立的泄漏和逸散排放的监测方法，标准方法编制组于 2008 年 6 月

至 8 月开展了现场实验和监测应用，以验证新方法，其中逸散排放源方法中的敞开液面监测方法，由于没有可以参考的国内外的方法，因此主要在监测的点位设置、监测设备的要求等方面开展了工作，并通过现场测试进行了验证。

## 2. 标准制定必要性

### 2.1 背景

无组织排放的监控一直是我国大气污染排放管理体系中一个薄弱的环节，一个化工生产企业可能未设有组织排放排气筒，但其可能会通过设备和管道泄漏、物料中转设备以及污水收集、治理设施的敞开液面挥发等形式向大气中排放大量的挥发性有机物。目前我国只有通过厂界环境空气采样监测这一唯一的监测手段来实施对污染源的无组织排放的约束和控制，这一手段在实际应用中由于大气扩散条件复杂，采样监测点位设置、监测频率和分析方法等方面的限制，导致其可操作性不是很理想，因此迫切需要开发出相关的较为方便的具有针对性的逸散源监控的监测方法。

国外成熟的泄漏监测方法是一种对企业各类含有机物物料设备系统可能出现的无组织排放点的直接进行检测的方法，通过该方法的引进和应用能够及时发现设备或管路系统的泄漏，确定逸散排放的强度，结合对应的排放标准限值或泄漏检查和维护保养等管理规范就可以对泄漏类无组织排放进行实质性的监控，从而为挥发性有机物无组织排放的控制和排放量估算提供有效的手段和工具，同时可以弥补我国现有大气污染排放控制体系中的一个重要缺失。

### 2.2 目的

引进逸散泄漏排放源的监测标准方法，一方面可以大大提高我国对挥发性有机物的无组织排放进行监控的水平，同时污染源企业也可通过该方法和相关管理体制的建立有效查找泄漏并及时修理，从而有效节约资源、能源，提高产率，减少污染物排放。另外，环境管理部门可以通过该方法的监测结果，结合相关的排放系数或排放模型，估算出设备泄漏挥发性有机物排放量，从而为无组织排放量化管理和控制提供基础。通过对含挥发性有机物液体设备或设施开放液面散发浓

度测定方法的建立，在目前我国大部分废水处理设施未加盖、一些料槽敞口的情况下、可在一定程度上为敞开液面污染物散发控制管理提供技术手段。

### 3. 方法制定思路

对于无组织排放逸散源和泄漏排放监测方法，目前国内没有同类方法。对于泄漏检测，主要参考美国现有的设备检漏标准方法，加以吸收和引进；对于敞开液面有机物散发的监测方法，目前国外针对面源的加盖、加罩法相对并不成熟，且对集气采样的装置要求较高，参照设备检漏方法的思路，从现场对散发程度迅速判断的角度出发，引进采用便携式测试仪器的测试方法，同时对监测的点位和测定的方式进行了规定。无组织排放的方法还开展了现场测定应用。

### 4. 方法制定

#### 4.1 现有国内外方法研究

##### 4.1.1 美国 EPA 设备泄漏检测标准方法制定的背景

石油化工和有机化工等工业排放挥发性有机物的一个主要来源是各种设备部件的泄漏，属于无组织的排放。设备泄漏不但是挥发性有机物污染排放源，同时也是影响企业产品质量和设备正常运行的一个因素。由于以上两个原因，环保管理部门需对设备泄漏检测工作加以有效的规范和监管，达到减少和控制排放的目的，而企业也应将设备检漏当作一项日常设备维护工作。

上世纪 90 年代，美国《清洁空气法 The Clean Air Act》修正案规定石化和化工企业必须实施“泄漏检测和修复项目 Leak Detection and Repair (LDAR) Program”，以控制泄漏排放。美国 EPA 颁布了的泄漏检测和泄漏排放定量估算的标准，1993 年颁布了《设备泄漏排放估算协议 (Protocol for Equipment Leak Emission Estimates)》，1995 年又颁布了更新版本，及与之配套的使用便携式检测设备进行泄漏检测方法：Method 21 “挥发性有机物泄漏的测定 (Determination of Volatile Organic Compound Leaks)”。《设备泄漏排放估算协议》规定了数种泄漏排放估算的方法，其中主要的方法是应用“方法 21”使

用便携式泄漏检测紧邻设备泄漏点处空气中的总碳氢浓度值来确定该部件是否泄漏，并进一步使用测定的浓度值和该标准中的对应的泄漏排放系数来计算排放量。

最早的设备检漏技术是目测、鼻闻和耳听，然后发展到使用皂膜检漏（目前我国的石化企业仍主要使用的这类技术），后来发展到使用便携式的检测器检测，近年来，美国又发展出了利用红外光学摄像协助检漏的技术。由于环保管理要求不断的提高和新的环保标准的实施，目前国外发达国家最成熟和应用最广泛的技术是仪器检漏。美国 EPA 的颁布的仪器检漏的方法标准（方法 21）已成为通用的监测标准方法，被许多国家和机构所引用。

#### 4.1.2 美国 EPA 方法 21 主要内容

该方法的原理是使用便携式仪器检测靠近各类泄漏和逸散排放源的空气中的挥发性有机物的浓度来查找泄漏和确定泄漏排放程度。该方法适用于各种挥发性有机物泄漏排放水平的检测。这些排放源包括：阀门、法兰及其他管道连接设备、泵、压缩机及压缩机密封系统放气管、卸压装置、开口阀门、搅拌器密封口、通道门密封、储槽通风管和储槽、废水收集和储存以及净化处理设施的敞开液面等。

该方法规定了对检测仪器的要求，必须是便携式，检测器可使用火焰离子检测器（FID）、光离子检测器（PID）等对大多数碳氢化合物都有响应的通用检测器，方法没有限定检测器的类型，但对仪器的基本功能作了规定，包括量程、采样系统和防爆安全性等。

方法采用“参考化合物”来校准仪器，参考化合物也不作限制，取决于对应的法规或标准中的规定。

方法规定了对于各类泄漏排放源的具体的检漏操作步骤和检漏点。同时“对未检出排放”作了定义：在泄漏源表面测得的，经当地环境空气本底浓度进行修正的，浓度低于泄漏定义浓度或标准浓度限值的 2.5%，表示排放（泄漏）不存在。

在美国的石化和化工企业，EPA 有专门的环保法规和标准，要求企业对每个可能泄漏的排放点，阀门、泵封、法兰连接等，进行统计和登记并建立台帐，

按方法—21，按规定的采样频率对这些泄漏点开展设备检漏。并且使用每个泄漏点的监测结果按照《设备泄漏排放估算协议》中的排放系数和方法估算排放量，该排放量也纳入排放量化管理体系中，如排污许可证制度。所以企业非常重视设备检漏，其也成为一项基本的重要的环保工作。某些石化企业的泄漏监测非常的规范化，使用条形码系统，即每个设备泄漏点都贴有条形码，检漏时就将条形码信息和检测结果自动输入专门统计和估算排放量的数据库中。

目前其他发达国家大多都直接借鉴美国的一整套的设备检漏技术体系，包括检漏方法，已经得到非常广泛的应用和实施。

#### 4.1.3 引进设备检漏方法的意义

随着我国的经济快速发展，已逐渐成为世界工厂，化工行业也有迅猛发展，近年来世界上的主要石化、化工企业纷纷到中国建立生产基地。化工行业的污染控制一直是环保管理方面的难题，我国在这方面的管理水平仍较落后，在挥发性有机物排放污染控制方面尚存在许多空白。目前在设备泄漏等无组织排放的直接监控技术方面还没有相当于国外的技术标准体系，从而也无法对这类污染源进行有效地控制。虽然国标体系中有无组织排放环境空气的监测规范（HJ/T 55-2000《大气污染物无组织排放监测技术导则》），这种通过厂界环境空气的监测的控制手段在实际应用中由于大气扩散条件复杂，采样监测点位设置、监测频率等方面的限制，导致其在可操作性和污染控制无法达到理想的效果。

由于现有的无组织排放污染控制技术标准体系与实际管理方面的需求之间的矛盾已经越来越突出，同时环保管理部门对国外成熟的设备泄漏检测标准方法和相应的泄漏排放定量规范等污染控制的技术思路的优势和实用性逐渐有了认识，北京环保局于 2007 年颁布了控制挥发性有机物的地方标准 DB11/447—2007《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》和 DB11/501—2007《大气污染物综合排放标准》，其中对国外的设备泄漏检测和标准限值率先进行了引用，由于没有相应的国标方法，北京市的地方标准只能在监测要求中直接注明采样美国 EPA 方法 21。因此引进借鉴吸收将该方法，并建立我国的国家标准方法成为一项亟待进行的工作。

## 4.2 泄漏和敞开液面监测方法的制定

### 4.2.1 标准制定的方法原则

本标准的制定主要是将美国 EPA 方法 21 的引进，将其内容按国家标准方法的形式编写。另外由于有敞开液面的监测需要，在本标准中添加敞开液面监测的技术要求。该项内容是方法 21 中没有的内容，也没有其他可以参考借鉴的规范。

### 4.2.2 标准名称及方法应用范围

美国 EPA 方法 21 是针对美国 EPA 的“泄漏检测和修复项目 Leak Detection and Repair (LDAR) Program ”和《设备泄漏排放估算协议 (Protocol for Equipment Leak Emission Estimates)》等规范和法令制定的。我国的情况不同，目前还没有这类配套的检漏规范标准，只有个别的地方排放标准（北京地标）有泄漏监测的要求和限值，将来在对泄漏监测的要求应该主要会出现在各类排放标准中。因此对方法 21 中的内容还需要根据我国的这一应用背景，如适用范围等情况进行调整。

本标准方法名称确定为“挥发性有机物泄漏和逸散排放的测定”，美国 EPA 方法 21 名称中只有“泄漏检测”，本标准的应用范围除了设备泄漏检测外，还涉及到敞开液面上的浓度监测，因此在标准名称将两种无组织逸散排放源的名称都明确。在标准的 2.1 和 2.2 中专门定义了“泄漏排放源”和“逸散排放源”。

标准的适用范围依照方法 21 中的描述，标准用于各种挥发性有机物泄漏和逸散排放源的排放水平的检测，列出的排放源加上了敞开液面的内容，排放源包括：阀门、法兰及其他管道连接设备、泵、压缩机及压缩机密封系统放气管、卸压装置、开口阀门、搅拌器密封口、通道门密封、储槽通风管和储槽、废水收集和储存以及净化处理设施的敞开液面等。

### 4.2.3 泄漏控制浓度

虽然我国目前还没有类似美国的检漏法令和标准，本标准还是对这一应用做了定义，“指在相关排放标准或法规中规定的，在泄漏源表面测得的 VOCs 的浓度值，表示有 VOCs 泄漏存在，需采取措施进行控制。它是一个基于经参考化合物校准的仪器的测定读数”。

“泄漏控制浓度”来自于美国 EPA 的相关法规和方法 21，其原文为“leak definition concentration”，直接翻译应为“泄漏定义浓度”，美国 EPA 相关法规中一般设备的 leak definition concentration 为 500ppm，超过了为泄漏设备，需要修理该设备，低于 500ppm 则不算泄漏，如实测 450ppm，实际上还有泄漏，但不需要进行设备维修。美国 EPA 的法规中对这个限值不断的减小来加大对泄漏排放的控制。因此其实质上是一个是否进行修理设备控制排放的管理的浓度限值。若将其直译为“泄漏定义浓度”只有确定设备是否泄漏的浓度的含义，如上所举的例子中，测得低于该浓度的设备实际上是有泄漏排放的，这样就不能精确表达其实质含义，因此在本标准中将这个重要概念确定为“泄漏控制浓度”，强调如果超出该浓度，应进行排放控制。

这个限值概念同时也是泄漏排放量的估算的基础，将来我国也可能出台类似美国的泄漏管理标准或参照国外标准来进行排放量估算。目前我国可能更多的是对应各种排放标准的“排放限值”，因此在标准中的各个相关部分都采用“泄漏控制浓度（或标准浓度限值）”来兼顾两种应用。

#### 4.2.4 参考化合物和仪器的校准

本标准的仪器监测原理类似于非甲烷总烃等指标，是通过某种挥发性有机物的标准气体来校准仪器，该种化合物本标准中称为参考化合物，其定义是“指相关排放标准或法规中指定的，作为泄漏检测仪器的校准基准的 VOCs 化合物。”。

本标准对参考化合物不作限定，参考化合物应以相关排放标准中的要求为准，例如：如果某个排放标准中的某个排放源的泄漏定义浓度（或标准浓度限值）为 500ppm，以甲烷计，那么以甲烷校准的仪器测得任何超过 500ppm 的排放源就视为泄漏点或超标。在这个例子中，泄漏控制浓度（或标准浓度限值）为 500ppm，参考化合物为甲烷。目前国内外标准中出现的参考化合物有数种，如甲烷或异丁烯，因此标准中不限定参考化合物。

对便携式检测仪器的校准，标准中要求的是单点校准，校准标准气体的浓度应接近泄漏定义浓度或排放标准限值，也可以作多点的校准，泄漏定义浓度或排放标准限值应在校准浓度的范围之内。这样可保证仪器在泄漏定义浓度或排放标准限值浓度点的准确性。

另外仪器使用之前必须进行零空气校准及校准精度，见标准 6.1。校准精度的测试步骤为：反复 3 次测定零气和同一浓度的标准气体，计算 3 次仪器读数和已知校准浓度差值的平均值，然后除以已知校准浓度，最后乘以 100%，结果就是仪器的校准精度。仪器的校准精度应小于校准浓度的 10%。该项测试要求是为了保证仪器的重复性和精密度。

#### 4.2.5 便携式检测仪器的要求

标准对检测器的类型没有作限制，除了列举的催化氧化检测器、火焰离子检测器、红外吸收检测器和光离子检测器，也允许其他类型的检测器，条件是必须对所测挥发性有机物有响应。不对检测器进行限定的原因是，不限制更新更好的检测器应用于泄漏检测，也不限制某些对特别类型的挥发性有机物灵敏的选择性检测器（如对卤代烃灵敏的 ECD 等）在测定这类化合物的场合的应用。

同时检测仪器必须满足以下条件：

- 量程应能满足排放标准中的泄漏定义浓度或控制浓度值的测定要求，应保证排放标准中的泄漏定义浓度或控制浓度值的 $\pm 2.5\%$ 范围的显示。
- 仪器应配置一个能提供持续流量的到检测器的电动采样泵。装上保护仪器的玻璃棉塞或过滤器的采样探头的顶端的测定采样流量应在 0.10 到 3.0L/m。
- 仪器应配有一个采样管，采样管的外径不能超过 6.4mm。
- 由于进行监测的场所可能存在爆炸性危险，仪器必须具有防爆安全性，仪器必须通过专业的仪器仪表防爆安全监督检验机构的防爆安全检验认证。

#### 4.2.6 仪器性能评估步骤的制定

标准规定在监测之前，对仪器的性能作三项评估措施，达到要求后仪器才能投入使用，三项测试分别是响应系数、仪器视值误差和响应时间测试，测试步骤见标准中 6.1，测试结果限值要求分别为：

- 每一种 VOCs 标准化合物，测得的仪器响应系数应小于 10；
- 仪器视值误差校应小于 10%；

- 仪器响应时间应不超过 30 秒。这些内容直接参照了美国 EPA 方法 21。

仪器性能评估为了确认仪器是否符合测试的基本条件和要求。响应系数的测试作用是确认仪器对所测挥发性有机化合物都有基本的平均的响应；仪器视值误差测试是确认仪器的重复性精密度达到基本要求；响应时间测试是确认仪器的灵敏度达到监测要求。

#### 4.2.7 检测步骤的制定

##### 4.2.7.1 设备泄露检测步骤的制定

这部分标准内容包括各种设备的泄漏检测和敞开液面的检测方法和要求，以及“未检出排放”的检测方法。这一部分内容直接参照了美国 EPA 方法 21。

##### 4.2.7.2 敞开液面监测参数的制定

本标准 6.3.1.9 物料储槽、废水收集、储存和净化处理设施等敞开液面监测的具体内容为：

- 对于无盖的敞开物料储槽、废水收集、储存和净化处理设施的敞开液面，选择均匀分布的 4 个采样测试点，其中，圆形设施测试点按周边 90 度间隔均匀分布，矩形设施测试点设在 4 条边的中心，检测仪器采样管顶端点距离池壁 300mm，距液面 100mm。
- 实施检测时 通过三杯风速风向仪测定记录距离池面高度 500mm 处的风向风速，当风速小于 3m/s 时，在表面散发比较稳定的情况下，对各采样点采用以开启并达到稳定的检测仪器连续测定 3min，半分钟后开始（排空置换采样输送管道内原有的气体），每 0.5min 半读记 1 次数据，取平均值。每个污染散发源，按确定的采样点位置顺序测定 3 个轮次。取最大测定点的 3 min 分钟内最大值为报告数据。

对敞开液面的监测要求没有可以直接参考的资料，制定方法时考虑的有关情况如下。

含有机物的敞开液面与环境空气接触后，液体中有机物会持续挥发到与其气相蒸气压达到平衡为止。有机物挥发到周围的空气中的量很大程度上取决于有机物的物理特性、液体的温度、流态，周围环境的气象条件等。对这部分污染源的

监测的目的可分为两种。一种是以测定挥发有机物散发速率为目标，另一种则参照检漏的方式通过现场测定快速判断测定条件下的污染物散发程度，本标准是针对第二种目的制定。

#### 4.2.7.2.1 现有表面源散发量测定方法概要

敞开液面挥发性有机物散发测定属于仅具有微小上升气流的面源排放测试工作中的一种，是一项非常复杂的工作。

对于与检漏相似的散发排放程度测定方法目前通常只有比较原则性的叙述。而对于表面源污染散发速率的测定方面已有的测定方法有三类，即直接测量法、间接测量法和边界测量法（fence line monitoring），另外还可通过模型计算来估算面源的排放质量速率。

**直接测量法**通过对面源进行整体覆盖并留有排气通道，然后按点源的测试方法在排气通道处进行测试。该方法的优点是直观，测定结果基本不受环境气象条件的影响。但整体覆盖须对所有面积覆盖，测定准备工作量大，费用高。同时覆盖可能会妨碍气体的自由挥发和忽略表面风速等对散发传质的影响，从而使影响散发量测定的准确性。另外，当气体排放速率低时，还会影响气体流量测量的准确性。所以该方法主要适合于气体散放量较大的面源场合的测定。现该方法开始演变发展为相对采样测试比较方便的顶空测定法，但顶空法不适合采用便携式气体测定，也无法得到现场即时条件下的散发程度情况。

**间接测试法**通常在污染气体散发表面的局部加盖（如 flux chamber）并以一定的气体流量用洁净空气或周围空气对加盖的顶空进行通风，并通过点源测试方法测定进出气流中的组分浓度，通过两者的差值可以得到加盖区域内的散发量。

通常假设加盖对散发的影响很小，但实际上罩内通风路径的长短、通风量和温度对于组分从液相表面向气相边界层的散发影响很大，因此可能造成较大误差。但该方法在进行比较性测量时是非常有用的。由于密封和压力控制的因素，该方法不适合于气体排放速率很大的场合，该方法的劳动负荷大，辅助设备较多（如管道，流量计，气瓶或风机、电源等）。

按通气量的大小和对罩内气体流态的控制，又可分为静态法和动态法两种。静态法中又有不通风和少量通气两种方式。不通风的方法采用已知面积具有采样

口的收集容器盖住散发面，污染物通过扩散进入静滞的气室，污染物浓度随着时间累积，通过采样口定期采样分析污染物浓度。该法的优点为设备简单、价格低廉，可同时设置多个气室，对面源具有更好的覆盖性。能够较好反映散发随时间的变化，没有进口与出口接管，能够避免受气流的影响，由于没有载气稀释，因而灵敏性高；缺点：当污染物浓度累积到一定程度，根据费克定律，传质速率下降。当排放量大时，更为明显。通气的方式如图 4.3 所示，通常通过气瓶以 5~24 /min 的流量向气室供气（具体流量根据现场情况确定），与面源散发的气体混合后等量气体排出，通常该系统在 4 到 5 倍停留时间后浓度可以达到平衡（停留时间为气室体积除以载气流速），平衡时排气管的浓度与气室相同。排气浓度可以采用实时检测装置或采样后进行实验室分析。优点：气室内的气体很少积累到较大程度。缺点：设备复杂，不便于同时多气室联用，由于载气稀释，灵敏性下降，由于气体流量较小，某些情况下，排气浓度不随供气量的增加而变化造成排放量估算误差。由于假设气体为恒定流而无法考察散发气体随时间的变化情况。

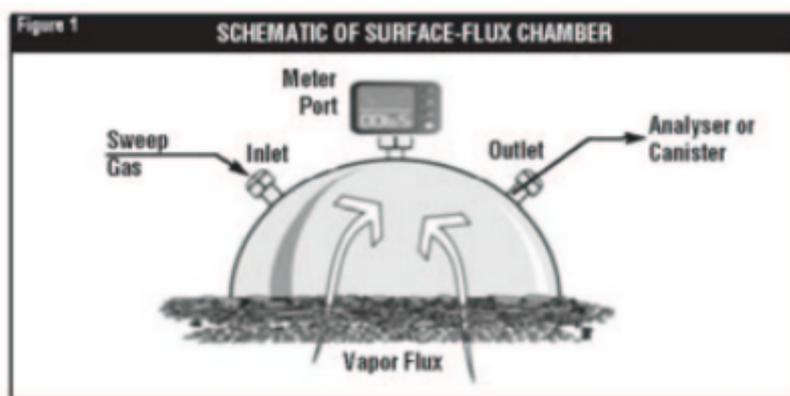


图 4.3 通气静态法采样系统示意

动态法则通过风机供气在加盖区域形成 0.3~1m/s 的较高气流速度，从而期望克服前述通气静态法某些场合下排气浓度不随排气量变化的情况出现。该法被设计用来模拟简单的气象条件-只有平行流没有垂直流，如图 4.4 所示，经活性炭过滤后的清洁气体通过水平叶轮、多孔挡板在水面或液体表面形成平行气流，在表面上发生对流传质。挥发气体与清洁空气混合之后从隧道系统排出，在排气管处可进行现场测定或采样。该法的优点是可确保采样系统获得重复性好的样品。但该系统也不适用于散发气量较大的面源，因为散发气量太大时，风隧道系

统可能形成背压，限制散发气流进入风隧道，导致对排放速率的低估，此类面源须采用直接测量法进行采样测定。

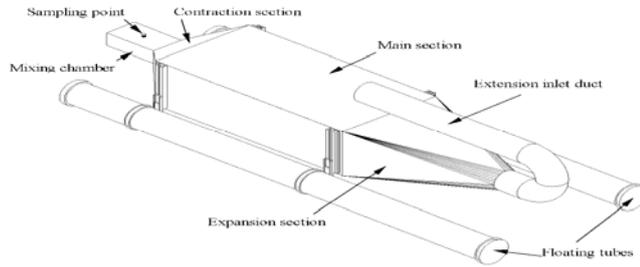


图 4.4 动态法采样系统示意

而微气象方法是通过测定污染面源上、下风向的组分浓度和挥发表面上方不同高度处的风速来计算得到挥发速率的。与加盖法相比，其减少了采样罩对表面挥发速度的影响，但这类方法的缺点是每次测量时采集测定样品的量较大，不适合作为监督监测的采样测试方法使用。

#### 4.2.7.2.2 液面有机物散发程度测定方法的提出

如前所述，采样监测的方法与监测的目的密切相关。对于有机污染物表面散发的监测其目的有二，一是估算污染物的散发速率，二是判断现场条件下污染物的散发的严重程度。对于目的 1 一般需要通过以上所述的各类加盖法或模型进行，本方法主要用于通过便携式测定设备直接判断现场条件下污染物的散发程度，主要目的是用于判别在测定时刻的综合条件下，有机物表面散发程度是否到了需要对液面加盖隔离的地步。但该方法的测定存在一定的随机性，其测量结果会受到测定时刻的气象因素和液体的状态等因素的影响。

直接在液面表面进行测量的方法未检索到国外的相关文献和标准（美国及欧盟国家对石化、污水处理等设施已明确需加盖），国内在北京市地方标准《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》DB11/447-2007 中提及在液面上方 100mm 处检测挥发性有机物浓度，但未提到采样点的位置设置等要求，影响实际操作过程的规范性。

##### a) 采样点设置确定

对于室外面源的散发，环境风速、风向和大气稳定度是影响表面浓度的重要

因素，所以在提出测试要求时考虑到风向的影响及测定过程中风向的变化，要求沿设施周边设置 4 个采样点，对圆形设施按 90°等分均匀设 4 点；对于矩形设施也设 4 点，考虑到矩形的弯角处容易产生涡流和死角，故要求将采样点设在每边的中心点。4 点设置可以较好的反应在不同风向情况下的散发程度情况。

#### b) 风速参数的设定

考虑到风速大于 3m/s 时水平气流输送的稀释作用，方法中规定应在风速不大于 3m/s 的情况下进行测试。

图 4.5 是采用 FID 检测器对上海某化工厂 43x10 米废水调节池（无曝气搅拌）进行挥发物浓度测定时得到的不同风速条件下，距液面不同高度处浓度的变化情况。测定时该池的弦高约为 2.1m。图中以 100mm 处的测得的浓度为 1。

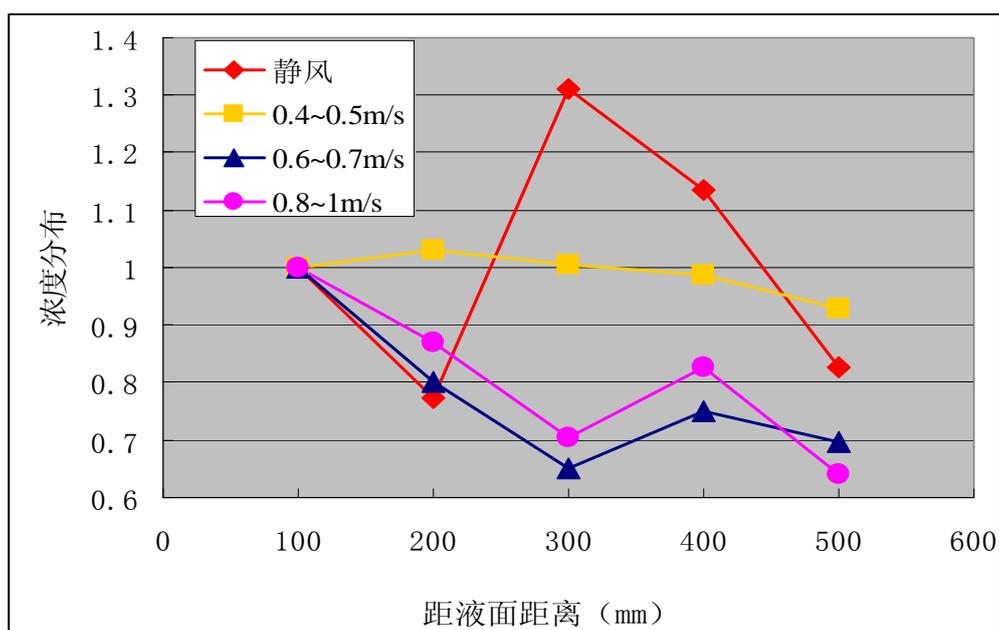


图 4.5 不同风速下静止液面上方不同高度处挥发性有机物浓度变化趋势

从图中可以看出，在静风时挥发性有机物浓度随高度变化趋势不明显，且存在较大波动，但随着环境风速的变大，总体上呈现出浓度随测定点高度增加而下降的趋势。

#### c) 采样点距液面的高度

图 4.6 是采用 FID 检测器对上海某化工厂 6x12 米废水调节池（曝气搅拌，约  $15\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ）进行挥发物浓度测定时得到的两种风速条件下，距液面不同高度处浓度的变化情况。测定时该池的弦高约为 0.38m。图中以 100mm 处的测得的浓度为 1。

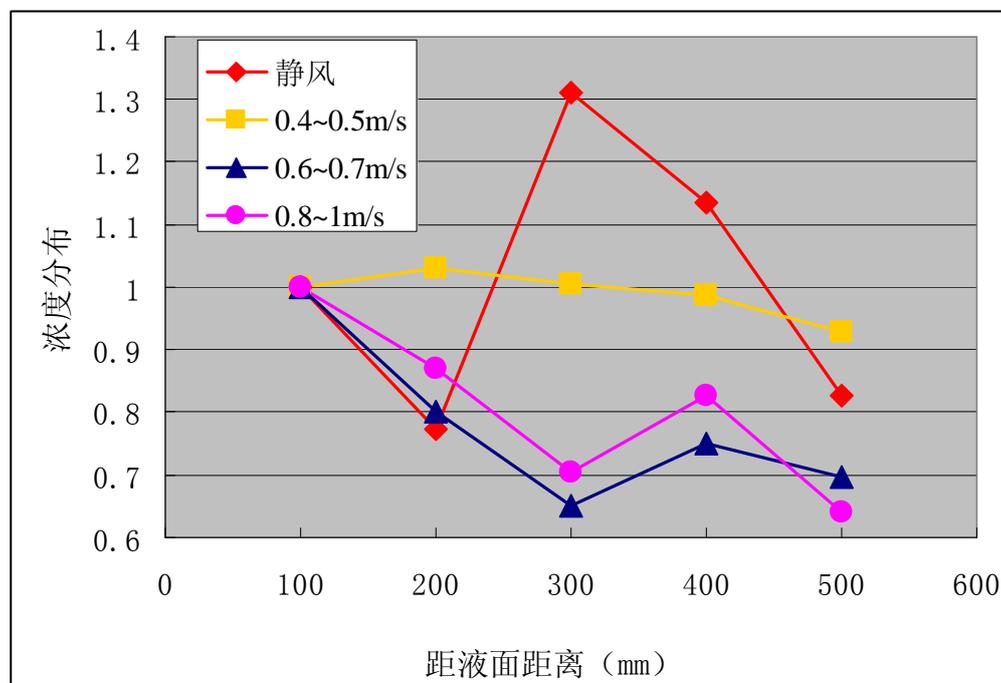


图 4.6 不同风速下静止液面上方不同高度处挥发性有机物浓度变化趋势

从图 4.6 中可见，曝气调节池表面上方不同高度处污染物浓度分布的趋势与静止液面基本相同，但在达到池壁高度后测得的浓度值迅速下降。

考虑到液面的波动、可能出现浮沫有可能对检测采样设备造成不利的影响，同时又需要能较好的反应实际的散发浓度情况，及采样点设在池体表面高度以上时浓度衰减较大、一般设备、设施的池体弦高在 200mm 以上等因素，采样点距液面的高度取 100mm。

#### d) 池壁距离参数的确定

不同液上高度不同池壁距离处挥发性有机物浓度的一次测定情况如图 4.7 所示。

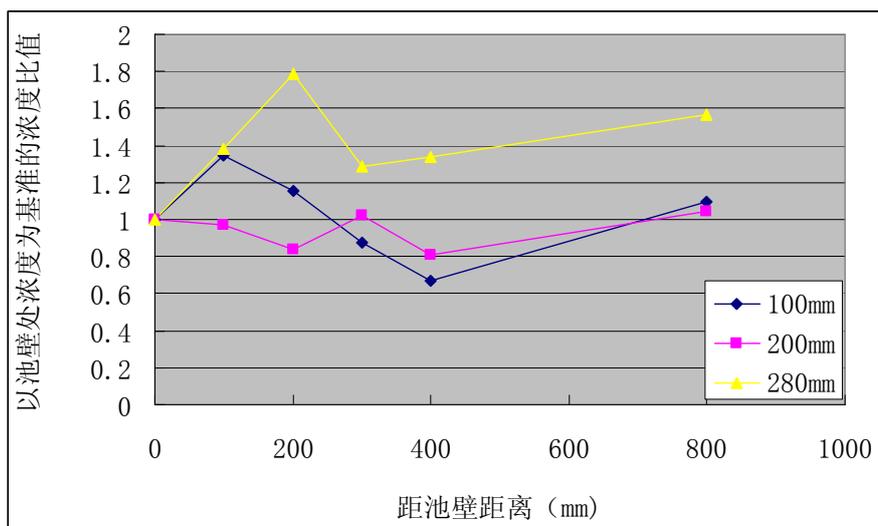


图 4.7 不同液面上方高度不同池壁距离处挥发性有机物浓度变化趋势

从图中可见不同液面高度上有机物浓度也存在较大波动，考虑到采样测定的便利性和池壁的边际涡流效应，设定采样点距离池壁为 3 倍的液面悬空距离，即 300mm。

每测定点每次的测定时间为 3 分钟（后 2.5 分钟间隔半分钟读数）共 6 点取平均。每个点依次测定 3 次。如前所述，近液面处空气中挥发性有机物的浓度与液体中有机物的组成、性质、浓度，液体内部和表面的温度、流态，液面上方的气象条件（风速、风向、稳定度、气压等）均有关系，很多情况下随机变化占优势，每点采样次数取 3 次，每次 6 个读数主要考虑的是质量控制。

### 4.3 方法应用与监测结果

#### 4.3.1 敞开液面源监测方法的应用

采用 photovac 生产的 MicroFID 对上海某化工厂的两种类型的废水调节池 VOC 散发情况进行了测定。每点每次数据为半分钟间隔读数 6 次的平均值。每批测定前，仪器均采用零气体和 497ppm 甲烷气体进行校正。

对 43x10 米废水调节池（无曝气搅拌）设置的采样点位置如图 4.8 所示，得到的测定结果列于表 4.2 中。测试中设置了 8 个采样点，分别为 4 个顶角处和 4 个边中心处。



图 4.8 废水调节池（无曝气搅拌）采样点设置位置示意

表 4.2 废水调节池（无曝气搅拌）测试结果（ $10^{-6}$  mol/mol 甲烷计）

测试 点位	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	平均	顶角 平均	边中 点平 均
第一次	41.7	30.9	22.9	28.0	39.9	22.3	36.1	31.8	31.7	35.2	28.3
第二次	59.9	53.3	46.2	30.5	21.2	20.8	37.2	34.2	37.9	41.1	34.7
第三次	57.1	64.4	44.3	36.8	24.7	23.4	40.9	35.2	40.8	41.8	39.8

从测试结果可以看出，3次测定结果无论从8点平均还是顶角平均和边中点平均看均存在一定的波动，最大最小的比值可达2~3倍。但总体而言，边中点的测定值要略小于顶角处。

对6x15米废水调节池（曝气搅拌）设置的采样点位置如图4.9所示，得到的测定结果列于表4.3中。同样测试中设置了8个采样点，分别为4个顶角处和4个边中心处。

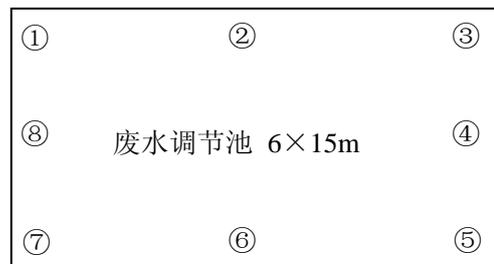


图 4.9 废水调节池（曝气搅拌）采样点设置位置示意

表 4.3 废水调节池（曝气搅拌）测试结果（ $10^{-6}$  mol/mol 甲烷计）

测试 点位	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	平均	顶角 平均	边中 点平 均
第一次	134	101	178	202	32.9	33.3	36.4	42.8	95.1	95.3	94.9
第二次	63.2	123	273	296	61.2	22.5	35.7	120	124	108	140
第三次	62.3	163	89.8	162	285	42.4	156	53.7	126	148	104

从表 4.3 可见，在存在曝气的情况下，边中点的测定值与顶角处的测定值相比，互有大小，但每次各点测定值的最大最小值之比可达 7~15 倍。造成这一现象的主要原因之一是由于曝气和液体本身的性质原因，在测点③、④、⑤处存在大片的泡沫区（图 4.10），而在该区域测得的浓度较高，且波动大。



图 4.10 测定区域液体表面泡沫情况

#### 4.3.2 设备检漏方法应用

对上海某有机合成化工厂的丙烯晴生产装置的部分区位进行了检漏试验。测试仪器采用 photovac 生产的 MicroFID。检漏测定前，仪器均采用零气体和 497ppm 甲烷气体进行标定。结果如表 4.4 所示。

表 4.4 现场检漏情况表（检测浓度为  $10^{-6}$  mol/mol 甲烷计）

设备类型		泵	阀门	法兰接口	带阀开口管	安全阀	气体采样口
检测台数		12	6	16	3	2	2
检测浓度分布	0~50	9	5	12	1	2	
	50~500	3	1	4	1		
	500~5000						2
	>5000				1		

初步现场测试结果表明，仪器检漏测试工作量较大，宜结合皂膜法进行。

## 5. 标准方法的其他说明事项

### 5.1 标准方法的环境效益

《挥发性有机物泄漏和逸散排放的测定》的建立，可以大幅度地提高对挥发性有机物的无组织排放进行实际的监控水平，环境管理部门可以使用该方法的监测结果，结合相关的排放系数或排放模型，估算出设备泄漏挥发性有机物排放量，从而为无组织排放量化管理和控制提供重要的依据。另外，污染源企业也可通过该方法有效查找泄漏并及时修理，能节约资源，能源、提高产率，减少污染物排放。

### 5.2 与现行国家标准的关系

《挥发性有机物泄漏和逸散排放的测定》是设备泄漏监测方法首次建立。国家标准体系中尚没有关于泄漏排放的排放限值和规定，待国家的挥发性有机物相关排放标准建立实施后，本标准将成为其监测方面的对应技术标准。

## 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 ] Protocol for Equipment Leak Emission Estimates, EPA-453/R-95-017, November 1995
- [ 4 ] Determination of Volatile Organic Compound Leaks, US EPA Title 40 CFR Part 60 Appendix A, Method 21, [S]
- [ 5 ] 《固定源废气监测技术规范》, HJ/T 397-2007, [S]
- [ 6 ] 《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]
- [ 7 ] 《大气污染物无组织排放监测技术导则》, HJ/T 55-2000, [S]
- [ 8 ] R.W.Sneath and C. Clarkson odor measurement: A code of practice water science and technology VOL:41(6) 23~31 2000
- [ 9 ] Kaiyun jiang, Peter J. Bliss, and Terry J. Schulz The development of a sampling system for determining Odor emission rate from areal surfaces J. Air & Waste Manage. Assoc. 45:917~922 1995
- [ 10 ] Alex R. Gholson, John R Albritton and R. K. M. Jayanty Evaluation of an enclosure method for measuring emissions of Volatile Organic Compounds From quiescent liquid surfaces Environ. Sci. Technol. 25:519-524,1991
- [ 11 ] Schmidt, C.E., et. Al, Assessment of landfill gas emissions using flux chambers, 91th Annual Meeting of the AWMA, 1998
- [ 12 ] C. E. Schmidt, USING THE US EPA SURFACE EMISSION ISOLATION FLUX CHAMBER TO ASSESS EMISSIONS FROM AN AREA SOURCE <http://www.ceschmidt.com/genflux.htm>