

ICS 点击此处添加 ICS 号
点击此处添加中国标准文献分类号

DB11

北京市地方标准

DB 11/ ****—2016

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)

(本稿完成日期：2016.07.01)

2016 - XX - XX 发布

2016 - XX - XX 实施

北京市环境保护局
北京市质量技术监督局

发布

目 次

前言.....	II
引言.....	III
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 测定项目的确定.....	2
5 监测方法的选择.....	2
6 采样技术要求.....	3
7 样品的运输和保存.....	5
8 结果与计算.....	6
9 质量保证与质量控制.....	6
附录 A（规范性附录） 固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱质谱法.....	8
附录 B（资料性附录） 固定污染源废气 非甲烷总烃或总烃标准监测方法表.....	14
附录 C（资料性附录） 固定污染源废气 特征项目标准监测方法表.....	15
附录 D（资料性附录） 固定污染源废气中挥发性有机物的检测流程.....	16

前 言

本标准为您推荐性标准。

本标准依据GB/T1.1-2009给出的规则起草。

自标准实施之日起，北京市固定污染源排放废气中挥发性有机物(VOCs)的监测按本标准执行。

本标准由北京市环境保护局提出并归口。

本标准由北京市人民政府与201***月**日批准。

本标准由北京市环境保护局组织实施。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准主要起草人：

引 言

为改善区域大气环境质量，保护人体健康和生态环境，加强北京市固定污染源挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 的监督管理，规范挥发性有机物的检测技术要求，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》和《北京市大气污染防治条例》等法律、法规，制定本规范。

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

本标准规范了北京市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。

本标准适用于北京市固定污染源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。

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 38 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 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/T 397 固定源废气监测技术规范

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 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 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 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

DB11/1195 固定污染源监测点位设置技术规范

DB11/**** 固定污染源废气 甲烷/总烃/非甲烷总烃的测定 氢火焰离子化检测器法

GB 3836.1~15 爆炸性气体环境用电气设备系列标准

3 术语和定义

DB11/501-2007界定的以及下列术语和定义适用于本标准。为了便于使用，以下重复列出了DB11/501中的一些术语和定义。

3.1

挥发性有机物 volatile organic compounds

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

非甲烷总烃 Non-methane Hydrocarbons

在HJ/T 38 规定的条件下,使氢火焰离子化检测器有明显响应的除甲烷外的碳氢化合物及其衍生物的总和(以碳计)。简称“NMHC”。

3.3

标准状态 standard state

指温度为273K,压力为101325Pa时的状态,简称“标态”,本标准规定的大气污染物排放浓度均指标准状态下干烟气中的数值。

4 测定项目的确定

挥发性有机物的测定项目分综合项目、特征项目,挥发性有机物的检测流程见附录D。

4.1 综合项目

综合项目是指非甲烷总烃(NMHC)或总烃,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。

4.2 特征项目

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,确定测定项目时应选取原则如下:

4.2.1 强制性原则

特征项目应根据固定污染源所属行业,优先依据北京市相关行业标准、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。

4.2.2 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。

4.2.3 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。

5 监测方法的选择

5.1 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选择次序及原则如下:

5.1.1 标准方法(即仲裁方法):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。

5.1.2 等效方法：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。

5.2 非甲烷总烃或总烃的监测方法

非甲烷总烃或总烃的标准监测方法见附录B，国家或北京市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，监测方法选用和监测安全要求如下：

5.2.1 采样或监测现场区域为非危险场所，应优先选择现场检测法；

5.2.2 采样或监测现场区域为有防爆保护安全要求的危险场所，根据危险场所分类选择现场采样、监测用电气设备的类型，选用防爆电气设备的级别和组别应按照 GB3836.1 中规定执行，若不具备现场测试条件的，应采样后送回实验室分析。

5.2.3 采样或监测现场区域的危险分类或防爆保护要求未明确的，应尽量使用本质安全型（ia 或 ib 类）监测设备开展采样或检测工作。

5.2.4 在固定污染源采集的气袋样品，现场直接测试时，进气时间超过仪器响应时间后，连续测量并记录至少 3 分钟的平均值作为测试结果；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。对于瞬时采集样品，每个样品测试一次，将其 3-4 次平均值作为其小时浓度。

5.2.5 使用气袋在高温、高湿、高浓度排放口采集样品时，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℃，但最高不超过 120±5℃。

5.3 特征项目的监测方法

特征有机污染物的监测方法标准见附录C，北京市地方排放标准中苯系物监测方法按附录A中方法执行，国家排放标准中苯系物（不包括三甲苯）的监测方法按附录C中执行。

6 采样技术要求

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。

6.1 有组织排放

6.1.1 采样点位布设

6.1.1.1 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。

6.1.1.2 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、废气排放量的排放口及其排放时段。若 1 个污染源多个排放口的工艺过程、原料来源、污染物种类、治理方法都相同且 4 个以上，验收监测或监督性监测时可采用简单随机法选取被抽测的排气筒或排放口，随机抽取的采样点应不少于 50%，每个排气筒编上号码，随机抽取排气筒编号，抽中的即为抽检采样点。

6.1.2 采样口及采样平台

有组织废气排放源的采样口和采样平台设置应符合DB11/1195的规范要求。

6.1.3 采样频次及时段

6.1.3.1 连续有组织排放源，其排放时间大于1小时的，应在生产工况、排放状况比较稳定的情况下进行采样，连续测试或采样时间不少于20分钟，气袋采气量应不小于10升；或1小时内以等时间间隔采集3-4个样品，其测试平均值作为小时浓度。

6.1.3.2 间歇有组织排放源，当生产为间歇过程且排放时间不足20分钟时，应在排放时间段内恒流采样，采样时间与间歇生产启停时间相同，可根据工况增加采样流量或连续采集2-4个排放过程，采气量不小于10L；或在排放时段内采集3-4样品，计算其平均值作为小时浓度。

6.1.3.3 对于有机物储罐类排放采样，应在其加注、输送相对集中时采样；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采样。

6.1.3.4 当对污染事故排放进行监测时，应按需要设置采样频次及时段，不受上述要求限制。

6.1.4 采样器具

6.1.4.1 使用气袋采样应按照HJ 732中的技术规定执行。

6.1.4.2 使用吸附管采样应按照测定方法标准规定的采样方法执行，并符合HJ/T 397中的质量控制要求。

6.1.4.3 使用真空瓶或注射器采样时，应按照测定方法规定的采样方法执行，并符合HJ/T 397中对真空瓶或注射器采样的质量控制要求。

6.1.5 样气采集

6.1.5.1 若排放废气温度与车间或环境温度差不超过10℃，为常温排放，采样枪可不用加热；否则为非常温排放，为防止高沸点有机物在采样枪内凝结，采样枪需加热（有防爆安全要求除外），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℃，但最高不超过120℃。

6.1.5.2 使用气袋法采样方法应按照相关方法标准中的规定执行，采集的样气量应不大于气袋容量的80%。

6.1.5.3 当废气中湿度较大时，应在采样枪后增加一个脱水装置，然后再连接采样袋，按GB/T16157中9.3.3节要求执行，脱水装置中的冷凝水应与样品气同步分析，水中有机物含量计入到样品中。

6.1.5.4 排气筒中VOCs质量浓度较高时，应优先用仪器在现场直接测试，使用吸附管采样时可适当减少吸附管的采样流量和采样时间，控制好采样体积，第二级吸附管吸附率应小于总吸附率的20%，否则应重新采样；当测定项目使用的分析方法灵敏度较高时，可用气袋、吸附管、真空瓶或注射器采样后直接分析。

6.1.5.5 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，方法中未明确规定的，验证后可用气袋、采样罐或吸附管采样后分析，验证方法按HJ732中规定执行。

6.1.6 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。

6.1.6.1 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。

6.1.6.2 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。

6.1.6.3 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。

6.2 无组织排放

6.2.1 采样点位布设

6.2.1.1 厂界无组织排放监控点的数目和设置，按 HJ/55 执行。

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

6.2.1.3 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。

6.2.2 采样频次及时段

6.2.2.1 连续无组织排放源，使用气袋或采样罐采样时应恒流采样 20 分钟以上，气袋采气量应不小于 10 升；使用吸附管采样时应恒流采样 45 分钟以上；或者在 1 小时内以等时间间隔采集 3 个以上样品，计平均值作为小时浓度。

6.2.2.2 间歇无组织排放源应在排放时段内连续采集 2-4 个间歇生产过程，或者在排放时段内实行连续恒流采样 1 个样品作为平均浓度；

6.2.2.3 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。

6.2.2.4 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。

7 样品的运输和保存

7.1 气袋，对于用气袋法采集好的样品应低温或常温避光保存。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，样品分析应采样后在 8 个小时内完成；最迟不应超过 24 小时，应记录好采样、交接、分析时间。

7.2 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℃避光保存，7 日内分析。

7.3 采样罐，在常温下保存，采样后尽快分析，20 天内分析完毕。

- 7.4 注射器，采样结束后，立即用内衬四氟乙烯的橡皮帽密封，避光保存，应当天分析完毕。
- 7.5 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。

8 结果与计算

- 8.1 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 38、GB16157 等相关技术标准要求。
- 8.2 报出数据的有效数字的计算修约规则按 GB/T8170 执行。
- 8.3 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。

分析测量出的VOCs污染物排放浓度应按照污染物排放标准中的浓度限值计算基准进行换算，以综合项目非甲烷总烃或总烃为例，其浓度计算基准主要有以碳计、以甲烷计和以丙烷计三种，换算公式如式（1）、（2）所示，换算系数见表1，其他污染物浓度计算基准之间换算方法同上。

转换公式：

$$C_c = \gamma_{CH_4} C_{CH_4} \quad (1)$$

式中： C_c 为以碳计的有机污染物浓度，（ mg/m^3 ）

γ_{CH_4} 为换算系数

C_{CH_4} 为以甲烷计的有机污染物浓度，（ mg/m^3 ）

$$\gamma_{CH_4} = \frac{M_c}{M_{CH_4}} \quad (2)$$

式中： M_c 为碳的分子量

M_{CH_4} 为甲烷的分子量

表 1 非甲烷总烃或总烃的浓度转换系数表

名称	以碳计	以甲烷计	以丙烷计
分子量	12.01	16.043	44.096
转化系数 γ	1	0.749	0.272

9 质量保证与质量控制

- 9.1 固定污染源挥发性有机物监测的质量保证与质量控制应按照 HJ/T 373、HJ397 中规定执行。
- 9.2 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，或者系统漏气量不大于 600ml/2 分钟。

- 9.3 每批样品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，校准曲线应选择 3~5 个点(不包括空白)。
- 9.4 测定 VOCs 的特征项目时，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，平行样品的相对偏差应小于 30%，分析方法标准中要求低于 30%的按标准要求执行；每批样品至少有一个全程序空白样品，若其浓度水平应小于 10%的样品浓度，否则应重新采样；每批样品分析前至少分析一次实验室空白，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%
- 9.5 现场检测分析时，分析仪器预热稳定后，应在分析前测定 1 个空白，并用标准气体至少单点校准一次，分析后再校准一次，并记录在原始记录中。
- 9.6 采样枪、过滤器、采样管、气袋、采样罐和注射器等可重复利用器材，在使用后应尽快充分净化，先用空气吹扫 2-3 次，再用高纯氮气吹扫 2-3 次，经净化后的采样管、气袋、采样罐和注射器等器具应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。
- 9.7 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。
- 9.8 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。

附录 A (规范性附录)

固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱质谱法

警告：实验中所使用标准品为易挥发的有毒化学品，应在通风条件下使用，操作应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

A.1 适用范围

本方法规定了测定固定污染源废气中苯系物的气袋采样-气相色谱质谱分析方法。

本方法适用于固定污染源有组织排放废气中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯、苯乙烯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,3-三甲苯的测定，若通过验证本方法也可适用于其它挥发性有机物的测定。

当取样量为400mL时，本方法在采用选择离子扫描方式下的检出限为 $0.05\mu\text{g}/\text{m}^3$ - $0.69\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限 $0.21\mu\text{g}/\text{m}^3$ - $2.78\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

A.2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 194 环境监测质量手工监测技术规范

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

A.3 方法原理

使用真空箱、抽气泵等设备将经固定污染源排气筒排放的废气直接采集并保存到化学惰性优良的氟聚合物薄膜气袋中，然后进行样品预浓缩，除去水及惰性气体后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测。通过质谱图和保留时间进行定性，用内标法定量。

A.4 干扰及消除

A.4.1 实验室环境，应完全远离有机溶剂，保证没有有机溶剂和其它挥发性有机物的本底干扰。

A.4.2 进样系统、预浓缩系统中气路连接材料挥发出的挥发性有机物会对分析造成干扰。适当升高、延长烘烤时间，将干扰降至最低。

A.4.3 所有样品经过的管路和接头，均需保温，以防止污染。

A.4.4 易挥发性有机物（尤其是二氯甲烷和氟碳化合物）在运输保存过程中可能会经阀门等部件扩散进采样袋中，从而污染样品。样品采集结束后，须确认阀门完全关闭，隔绝外界气体，可有效降低此类干扰。

A.5 试剂和材料

- A. 5.1 氦气：≥ 99.999%。
- A. 5.2 高纯氮气：≥99.999%。
- A. 5.3 高纯空气：≥99.999%。
- A. 5.4 混合标准气（有证标准物质）：11种苯系物标气的浓度为1ppmv。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0MPa。
- A. 5.5 混合标准使用气：使用气体稀释装置（6.6），将混合标准气（5.4、5.5），用高纯氮气稀释至10ppbv 浓度。
- A. 5.6 内标混合气标准气（有证标准物质）：各组分浓度为1ppmv。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0MPa。组分分别为：一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5。在满足方法要求且不干扰目标化合物测定的前提下，也可使用其他内标。
- A. 5.7 内标使用气：使用气体稀释装置（6.6），将内标混合标准气（5.7），用高纯氮气（5.2）稀释至100ppbv 浓度。
- A. 5.8 4-溴氟苯（BFB）溶液：ρ=50.0 mg/L。
- A. 5.9 4-溴氟苯标准气体：浓度为1ppmv，与内标混合标准气体混合在一起，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0MPa。
- A. 5.10 4-溴氟苯标准使用气体：使用气体稀释装置（6.6），将4-溴氟苯标准气体（5.10），用高纯氮气（5.2）稀释至50ppbv 浓度。
- A. 5.11 液态氮。
- A. 5.12 去离子水。

A. 6 仪器和设备

- A. 6.1 气相色谱-质谱联用仪：气相部分具有分流、不分流进样口和程序升温功能，可配备柱温箱冷却装置。质谱部分具有70eV 电子轰击（EI）离子源，具有选择离子（SIM）扫描、自动/手动调谐、谱库检索等功能。
- A. 6.2 气体预冷浓缩装置：至少具有二级冷阱功能：其中第一级冷阱用于去除样品中水、氧气、氮气；第二级冷阱用于捕集浓缩挥发性有机物及去除二氧化碳；若采用具有冷冻聚焦功能的第三级冷阱，可有效减少极易挥发目标物损失，改善色谱峰形，提高灵敏度。气体预冷浓缩装置与气相色谱-质谱联用仪连接管路均使用惰性化材质，并至少能在50℃~150℃范围加热。气体预冷浓缩装置并具有自动定量取样及自动添加标准气体、内标功能。
- A. 6.3 毛细管色谱柱，柱长为60m、内径为0.25mm，膜厚1.4 μm（固定液为6%腈丙基苯、94%二甲基聚硅氧烷），或其他等效毛细管色谱柱。
- A. 6.4 自动进样器：可实现采样气袋样品自动进样。
- A. 6.5 采样装置，参考HJ732中设备和材料。

A.7 样品采集与保存

样品采集应参照《固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法》(HJ 732)的相关规定执行。将采集好的气袋样品在室温条件下,避光保存,24h内分析完毕。对于浓度较高的污染源样品可适当进行稀释后再进行分析。

A.8 分析步骤

A.8.1 制备

A.8.1.1 混合标准使用气体配制

混合标准使用气体浓度为10ppbv:将混合标准气(5.4)标气钢瓶及高纯氮气(5.2)钢瓶与气体稀释装置连接,设定稀释倍数,打开钢瓶阀门调好两种气体的流速并平衡几分钟后,取预先清洗好并抽好真空的气罐连在气体稀释装置上,打开气罐阀门并使稀释好的标气冲入气罐中,待气罐压力达到预设值1.725kPa(25psig)后,关闭气罐阀门以及钢瓶气阀门。

A.8.1.2 内标使用气配制

内标使用气体浓度为100ppbv。将内标标准气体(5.7)按8.1.1步骤配制而成。

A.8.1.3 实验室空白

使用高纯空气(5.3)或高纯氮气(5.2)为空白气,配制入空白气袋中,进行空白分析。

A.8.2 仪器调试

A.8.2.1 气体预冷浓缩装置与气相色谱-质谱仪的连接

在气相色谱-质谱仪进样口电子流量/压力控制器后将载气与气体预冷浓缩装置相连接,使载气经电子流量/压力控制器后,依次通过气体预冷浓缩装置、传输线,与毛细管色谱柱直接连接。

A.8.2.2 气体预冷浓缩装置参考分析条件

取样体积400mL。(可按样品浓度在50mL~1000mL范围调整)。

一级冷阱:捕集温度: -150℃;捕集流速: 100mL/min;解析温度: 10℃;阀温: 100℃;烘烤温度: 150℃;烘烤时间: 15min。

二级冷阱:捕集温度: -30℃;捕集流速: 10mL/min;捕集时间: 5min;解析温度: 180℃;解析时间: 2.5min;烘烤温度: 190℃;烘烤时间: 15min。

三级聚焦:聚焦温度: -160℃;解析时间: 3min;烘烤温度: 200℃;烘烤时间: 5min。传输线温度: 100℃。

A.8.2.3 气相色谱参考分析条件:

程序升温: 35℃(5min) 5℃/min 150℃(7min) 10℃/min 200℃(4min)

进样口温度: 140℃。

溶剂延迟时间: 4.8 min。

载气流量(ml/min): 1.9。

注:不同型号仪器的最佳工作条件不同,应参照仪器使用说明书进行操作。本标准给出了仪器参考条件。

A. 8. 2. 4 质谱参考分析条件:

接口温度 (°C): 250°C。

离子源温度 (°C): 230°C。

扫描方式: EI (全扫描) 或选择离子扫描 (SIM)。

扫描范围: 35~300amu。

A. 8. 3 校准

A. 8. 3. 1 仪器性能检查

在开始系统分析之前, 应采用BFB (4. 8) 方式对质谱进行调谐。仔细检查调谐报告, 对轮廓图中峰形、同位素峰分离情况、EM电压, 及质谱图中峰数目、基峰的绝对丰度、水和空气峰相对于质核比 (m/z) 为69的离子的比例, 以及质量分配、相对丰度和同位素比等评价指标进行核查。其中, 要求轮廓图中半峰宽PW50在0. 55要求轮廓之间; 质谱图中峰的个数小于200, 较低的水峰和氮峰, 应小于10%。BFB样品质谱图中主要离子及其丰度应满足BFB评价要求。评价标准参见表A-1。

表 A. 1 BFB 关键离子丰度标准

m/z	相对离子丰度达标范围
50	m/z 95 的 8. 0-40. 0%
75	m/z 95 的 30. 0-66. 0%
95	基峰, m/z 95 的 100%
96	m/z 95 的 5. 0-9. 0%
173	$<m/z$ 174 的 2. 0%
174	m/z 95 的 50. 0-120. 0%
175	m/z 174 的 4. 0-9. 0%
176	m/z 174 的 93. 0-101. 0%
177	m/z 176 的 5. 0-9. 0%

A. 8. 3. 2 绘制标准曲线

在仪器维修、换柱或连续校准不合格时需要重新绘制标准曲线。

分别取不同体积混合标准气体 (5. 5) 进行标准曲线绘制, 标准曲线至少使用5 个点, 各点浓度 (体积分数) 分别为1. 25、2. 5、5. 0、10. 0、15. 0、20. 0ppbv (可根据实际样品情况调整)。标准曲线中每个点均加入内标 (5. 7), 内标浓度为10. 0ppbv。

A. 8. 4 测定

将制备好的样品, 连接至气体预冷浓缩装置, 取400mL 样品浓缩分析, 同时加入内标, 按照仪器参考条件进行测定。

A. 8. 5 空白试验

将制备好的实验室空白, 连接至气体预冷浓缩装置, 取400mL 样品浓缩分析, 同时加入内标, 按照仪器参考条件进行测定。

A. 9 结果计算与表示

A.9.1 定性

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品匹配)。

A.9.2 定量

采用内标法定量, 在能够保证准确定性检出目标化合物时, 可选用选择离子 (SIM) 采集定量。

A.9.3 计算

样品中目标化合物的含量 (mg/m^3), 按照下列公式进行计算

$$\rho = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{\phi_{is}}{RF} \times \frac{273}{273+t} \times \frac{p}{p_0} \times \frac{M}{22.4 \times 1000}$$

式中: ρ —目标化合物浓度, mg/m^3 ;

A_x —目标化合物特征离子峰面积;

A_{is} —化合物特征离子峰面积;

ϕ_{is} —内标化合物浓度, ppbv;

RF —平均相对响应因子, 无量纲;

V_{ex} —样品提取液体积, mL;

Df —稀释倍数, 无量纲;

p_0 —标准状态大气压力, kPa;

p —环境大气压力, kPa;

t —环境摄氏温度, $^{\circ}\text{C}$;

M —目标化合物分子量, g/mol。

当取样体积为400mL时, , 选择离子扫描模式下, 方法检出限和测定下限见表A-2。

表 A.2 附录 A 方法的检出限和测定下限

序号	目标化合物	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	苯	0.05	0.21
2	甲苯	0.10	0.39
3	乙苯	0.07	0.29
4	对+间-二甲苯	0.08	0.32
5	苯乙烯	0.36	1.45
6	邻二甲苯	0.15	0.58
7	异丙苯	0.21	0.85
8	1,3,5-三甲苯	0.69	2.75

9	1, 2, 4-三甲苯	0.67	2.69
10	1, 2, 3-三甲苯	0.69	2.78

附 录 B
(资料性附录)

固定污染源废气 非甲烷总烃或总烃标准监测方法表

表 B.1 固定污染源废气 非甲烷总烃或总烃标准监测方法表

排放类型	综合项目	监测方法	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
		固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法 (分析)	HJ/T38
		固定污染源废气 甲烷/总烃/非甲烷总烃的测定 便携式氢火焰离子化检测法	DB11/****
		环境空气 总烃的测定 气相色谱法	HJ604

注：本标准实施之日后，国家或北京市再行发布的适用的空气和废气非甲烷总烃或总烃分析方法同等选用。

附 录 C
(资料性附录)
固定污染源废气 特征项目标准监测方法表

表 C.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 734-2014
	61种	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ 732-2014
	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/T32-1999
	甲醇	固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法	HJ/T33-1999
	氯乙烯	固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法	HJ/T34-1999
	乙醛	固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法	HJ/T35-1999
	丙烯醛	固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法	HJ/T36-1999
	丙烯腈	固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法	HJ/T37-1999
	氯苯类	固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法	HJ/T39-1999
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 759-2015
	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 644-2013
	挥发性卤代烃	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 645-2013
	苯系物	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 584-2010
	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 583-2010
	酚类化合物	环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 638-2012
	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 683-2014
	甲醛	空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	GB/T 15516-1995
	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 14678-93
	三甲胺	空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法	GB/T 14676-93

注：本标准实施之日后，国家或北京市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 D
(资料性附录)
固定污染源废气中挥发性有机物的检测流程

图 D.1 固定污染源废气中挥发性有机物的检测流程图

