

固定污染源废气挥发性有机物监测  
技术规范

Technical specification for monitoring of volatile organic compounds emitted from  
stationary source

2024 - 04 - 15 发布

2024 - 05 - 15 实施

安徽省市场监督管理局 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 监测准备 ..... 3

    4.1 资料收集 ..... 3

    4.2 监测方案制定 ..... 3

    4.3 监测项目确定 ..... 3

    4.4 分析方法选择原则 ..... 3

5 采样技术要求 ..... 3

    5.1 有组织排放 ..... 3

    5.2 无组织排放 ..... 4

6 安全防护要求 ..... 5

7 样品运输和保存 ..... 6

8 结果计算与表示 ..... 6

9 质量保证与质量控制 ..... 6

附 录 A （资料性） 不同行业 VOCs 排放环节及排放种类..... 8

附 录 B （资料性） 固定污染源废气 非甲烷总烃和总烃的分析方法..... 11

附 录 C （资料性） 固定污染源废气 特征有机污染物的分析方法..... 12

附 录 D （资料性） 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 真空瓶采样 气相色谱-质谱法... 13

# 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由安徽省生态环境监测中心提出。

本文件由安徽省生态环境厅归口。

本文件起草单位：安徽省生态环境监测中心、安徽省马鞍山生态环境监测中心、安徽省分众分析测试技术有限公司。

本文件主要起草人：唐晓菲、张敏、朱琦、朱超、陈亮、王孝生、傅振鹏、王鑫、鲁干、胡雅琴、田丙正、王荣庆、戚明慧、孙逊、李勇。

# 固定污染源废气挥发性有机物监测技术规范

## 1 范围

本文件规定了固定污染源废气中挥发性有机物监测项目确定原则、分析方法选择原则、采样技术要求、安全防护、样品运输和保存、结果计算与表示、质量保证与质量控制要求等。

本文件适用于固定污染源废气中挥发性有机物的监测。

本文件不适用于泄漏或敞开液面排放挥发性有机物的监测。

## 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。

- GB 3836.1 爆炸性环境 第1部分：设备 通用要求
- GB 3836.14 爆炸性环境 第14部分：场所分类 爆炸性气体环境
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 14678 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 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 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 39800.1 个体防护装备配备规范 第1部分：总则
- 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 35 固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法
- HJ/T 36 固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法
- HJ/T 37 固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法
- HJ 38 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 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 168 环境监测分析方法标准制订技术导则
- 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/二硫化碳解吸-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 639 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法
- 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 647 环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法
- HJ 683 环境空气 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 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法
- HJ 759 环境空气 65种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法
- HJ 801 环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法
- 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
- HJ 1042 环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法
- HJ 1078 固定污染源废气 甲硫醇等8种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法
- HJ 1079 固定污染源废气 氯苯类的测定 气相色谱法
- HJ 1153 固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法
- HJ 1154 环境空气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法
- HJ 1261 固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法
- HJ 1331 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法
- HJ 1332 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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

**固定污染源 stationary sources**

排放大气污染物的各类行业企业、场所、生产设施、固定设备等，简称固定源。固定污染源废气的排放包括有组织排放和无组织排放。

[来源：HJ 945.1—2018，3.2，有修改]

3.2

**无组织排放 fugitive emission**

大气污染物不经过排气筒的无规则排放。

[来源：HJ 945.1—2018，3.9]

3.3

**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，或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征VOCs总体排放情况时，根据行业特征和环境管理要求，可采用总挥发性有机物(以TVOC表示)、非甲烷总烃(以NMHC表示)作为污染物控制项目。

[来源：GB 37822—2019，3.1]

3.4

**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物质的总量，以单项VOCs物质的质量浓度之和计。实际工作中，应按预期分析结果，对占总量90%以上的单项VOCs物质进行测量，加和得出。

[来源：GB 37822—2019，3.2]

### 3.5

非甲烷总烃 non-methane hydrocarbons (NMHC)

在选用检测方法规定的条件下,对氢火焰离子化检测器有响应的除甲烷外的有机化合物的总和(以碳计)。

[来源:GB 37822—2019, 3.3, 有修改]

### 3.6

等时间间隔采样 equal time interval sampling

按照该时段内所需采集的样品数  $n$ ,将采样时段划分为  $n$  个相等的间隔,在每个时间间隔内各采集 1 个样品的采样方法。

## 4 监测准备

### 4.1 资料收集

开展监测前,应收集VOCs排放企业的基本信息和相关技术资料,包括企业名称、地址、行业分类、生产工艺、主要原辅材料、中间体、产品、VOCs排放种类和环节、排放特点、废气收集处理设施、监测断面位置、监测场所安全生产要求,以及相关排放标准等。

### 4.2 监测方案制定

开展监测前,应根据任务要求制定固定污染源现场监测方案或采样计划。监测方案或采样计划的制定、监测条件的准备、对固定污染源工况要求应符合HJ/T 373和HJ/T 397的相关规定。

### 4.3 监测项目确定

根据监测目的,依据国家、行业、地方污染物排放标准、环境影响评价文件及其批复、排污许可证等相关管理规定要求确定监测项目。部分VOCs排放行业监测项目见附录A。

### 4.4 分析方法选择原则

VOCs测定项目的分析方法应优先选用污染物排放标准中规定的标准方法。若适用性满足要求,已发布的国家、行业或地方有效标准方法也可选用。具体要求如下:

- a) 非甲烷总烃和总烃的分析方法参见附录 B。
- b) 特征有机污染物的分析方法参见附录 C,附录 D。尚无国家、行业和地方标准分析方法的有机污染物项目,检验检测机构可参考国际标准化组织、地区或其他国家的标准方法编制作业指导书,按照 HJ 168 和检验检测机构资质认定评审相关要求方法进行方法确认后使用。

## 5 采样技术要求

### 5.1 有组织排放

#### 5.1.1 采样点位布设

5.1.1.1 采样位置应避开危险场所,保证监测人员安全。

5.1.1.2 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。采样管线应为内衬聚四氟乙烯的不锈钢、石英玻璃或聚四氟乙烯等低吸附材料,并尽可能短。

5.1.1.3 企业的有组织废气排气筒的采样口（监测孔）和采样平台设置应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的规定。

#### 5.1.2 采样频次及时段

5.1.2.1 相关标准中对采样频次和采样时间有规定的，按相关标准的规定执行。

5.1.2.2 除相关标准另有规定，排气筒中废气的采样以连续 1h 的采样获取平均值，或在 1h 内，以等时间间隔采集 3~4 个样品，并计算平均值。

5.1.2.3 特殊情况下的采样时间和频次：若某排气筒的排放为间歇性排放，排放时间小于 1h，应在排放时段内实行连续采样，或在排放时段内等时间间隔采集 2~4 个样品，并计算平均值；若某排气筒的排放为间歇性排放，排放时间大于 1h，则应在排放时段内按 5.1.2.2 的要求采样。

5.1.2.4 当进行污染事故或开展其他环境应急监测时，应按要求设置采样时间和采样频次，不受 5.1.2.1~5.1.2.3 要求的限制。

#### 5.1.3 采样容器要求

5.1.3.1 使用气袋采样应按 GB/T 16157 和 HJ 732 的规定执行。

5.1.3.2 使用吸附管、采样罐或注射器采样时，应按照分析方法中规定的采样方法执行，并符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的质量控制要求。

5.1.3.3 使用真空瓶采样时，应使用具有加温、加湿、加压清洗功能的瓶清洗装置将高纯氮气反复抽提采样瓶 3 次，并将采样瓶抽至真空（小于 10Pa）备用。

5.1.3.4 采样枪、过滤器、连接管、气袋、采样罐、真空瓶和注射器等可重复使用的器具（材），在使用后应尽快用干净空气吹扫 2~3 次，再用高纯氮气吹扫 2~3 次，经吹扫清洗后的器具（材）应保存在密封袋或箱内。可重复使用的器具（材）在使用前抽检 10%，抽检合格方可使用。

#### 5.1.4 样气采集

5.1.4.1 若废气为常温排放时（排放废气温度与车间或环境温度差不超过 10℃），采样枪可不用加热；否则采样枪需加热（有防爆安全要求的除外），采样枪前端的颗粒物过滤器应为陶瓷或不锈钢等材质，过滤器、采样枪、采样管线加热温度应比废气温度高 5℃~10℃，加热温度最高不宜超过 160℃。

5.1.4.2 采用气袋法采样操作应按 HJ 732 的规定执行，采集样气量应不大于气袋标识容量的 80%。使用气袋采集高温、高湿、高浓度排放口样品时，分析测试前将气袋放入加热箱中，确认加热液滴凝结现象消除后，迅速取出气袋取样分析。气袋加热温度应比废气排放温度或露点温度高 10℃，但加热后气袋温度不宜超过 120℃。分析方法中另有规定的，按相关要求执行。

5.1.4.3 采用吸附管采样操作应按 HJ 734 的规定执行，按照采样管上流量方向进行采样，不得击穿吸附容量。

5.1.4.4 采用真空瓶采样应按 HJ/T 397 的有关规定进行样品采集，所有样品经过的管路和接头均需进行惰性化处理，并保温以消除样品吸附、冷凝和交叉污染。采用真空瓶采样，应采至真空表显示为常压状态，并记录采样前后真空表读数。

5.1.4.5 若废气中湿度对监测结果存在影响时，应按 GB/T 16157 的要求在采样枪后增加一个脱水装置，然后再连接采样袋或吸附管；脱水装置中的冷凝水应使用石英玻璃或聚四氟乙烯等低吸附材料的容器收集并与样气同步分析，分析方法参照 HJ 639，冷凝水中的有机物含量应合并计入样气浓度。

5.1.4.6 特征有机污染物的采样、采气量应按照标准分析方法执行，方法中未明确规定的，验证后可用气袋采样后测定，验证方法按 HJ 732 中规定执行。

#### 5.2 无组织排放

### 5.2.1 采样点位布设

5.2.1.1 厂界无组织排放采样点布设按 GB 16297 和 HJ/T 55 的规定执行。相关排放标准中另有规定的，按相关要求执行。

5.2.1.2 对厂区内 VOCs 无组织排放进行监控时：

- a) 排放 VOCs 的生产工序或设施在带有集气系统的密闭工作间内的，在厂房门窗或通风口、其他开口（孔）等排放口外 1m，距离地面 1.5m 以上位置处进行监测。监控点的数量原则上不少于 3 个有代表性的点位，并选取浓度最大值；
- b) 排放 VOCs 的生产工序或设施未在密闭工作间内的、厂房不完整（如有顶无围墙），则在操作工位下风向 1m，距离地面 1.5m 以上位置处进行监测。监控点的数量不少于 3 个有代表性的点位，并选取浓度最大值。

### 5.2.2 采样频次及时段

5.2.2.1 排放源连续排放时间大于 1h 的，应在生产工况、排放状况比较稳定的情况下，使用采样罐或气袋采样时，以恒定流量（简称“恒流”）采样。采样罐采样时间一般应不少于 45min，气袋采气量应不小于 10L，吸附管采样体积不小于 300mL，注射器采样体积不小于 100mL；或者在 1h 内以等时间间隔采集 3~4 个样品，其平均值作为小时平均浓度。

5.2.2.2 间歇性排放源，应在排放时间段内恒流采样，连续采集 2~4 个间歇生产过程，气袋采气量不小于 10 L；或在排放时段内采集 3~4 个样品，其平均值作为小时平均浓度。

5.2.2.3 厂区内 NMHC 任何 1h 平均浓度的监测采用 HJ 604、HJ 1012 规定的方法，以连续 1h 采样获取平均值，或在 1h 内以等时间间隔采集 3~4 个样品，取平均值。厂区内 NMHC 任意一次浓度值的监测，按便携式监测仪器相关规定执行。

### 5.2.3 采样容器要求

5.2.3.1 无组织排放采样应优先使用采样罐，罐体积不少于 6L，采样罐的清洗、采样、真空度检查、流量控制器安装与气密性检查按 HJ 759 的规定执行。

5.2.3.2 使用吸附管采集低浓度 VOCs 时，采样体积应不低于相关标准中方法检出限测试的采样体积。

## 6 安全防护要求

6.1 采样或监测现场区域为符合 GB 3836.14 规定的危险场所时，应根据危险场所分类选择现场采样、监测用电气设备的类型，选用设备的级别和组别应按 GB 3836.1 的规定执行；不具备防爆电气设备或安全测试条件的，应使用注射器、采样罐、真空瓶等非电气设备类方法采样。

6.2 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，应按 GB 3836.1 的规定执行，宜使用本质安全型（ia 或 ib 类）监测设备开展采样或监测工作。

6.3 监测断面距离坠落基准面 2m 以上时，应配套建设永久、安全、便于采样和测试的工作平台。

6.4 工作平台长度应 $\geq 2\text{m}$ ，宽度应 $\geq 2\text{m}$ 或不少于采样探杆长度外延 1m，应保证人员及采样探杆操作的空间。

6.5 排污企业应向现场监测或采样人员详细说明处理设施及采样点位附近可能产生的安全问题，必要时应进行现场安全生产培训，规范设置采样平台及采样孔，选择适宜的密封件对采样孔进行密封，并保持其能够可靠的拆装，以便于现场采样或监测。对正压下输送高温或有毒气体的烟道应采用带有闸板阀的密封采样孔。



6.6 现场监测或采样时应严格执行现场安全生产规定，若监测点位区域为有防爆要求、或存在有毒有害气体的危险场所，应安排安全员负责现场指导安全工作，确保现场采样、监测操作和仪器使用符合相关安全要求。现场监测人员应遵守企业安全作业规定，积极配合做好安全防范措施。

6.7 现场监测或采样人员应按 GB 39800.1 的要求对作业场所的危害因素做好辨识和评估，正确选择和使用各类个人安全防护用品，如安全帽、安全绳、护目镜和防毒面具等，现场人员应正确佩戴、熟练使用，做好安全防护工作。采样位置应避开对测试人员操作有危险的场所。现场监测时，采样人员身体不宜正对采样孔，应在监测点位或采样口的上风向进行监测或采样。

## 7 样品运输和保存

7.1 现场采样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，防止丢失和混淆，核对无误后分类装箱。运输过程中应采取措施防止样品的损坏、受热和沾污。

7.2 采集的气袋样品应避光保存。样品应及时送到实验室，在相关方法规定的时间内完成分析。

7.3 用吸附管采样后，立即用密封帽将采样管两端密封，4℃以下避光保存，在 7 d 内完成样品分析。

7.4 用采样罐采集的样品，在常温下保存，在 20 d 内完成样品分析。

7.5 用真空瓶采样结束后，立即放入避光保温的容器内常温保存，在 7 d 内完成样品分析。

7.6 用注射器采集的样品，立即用内衬聚四氟乙烯的橡皮帽密封，避光保存，在 8 h 内完成样品分析。

7.7 冷藏运输的样品应在实验室内恢复至常温或加热后进行测定。

## 8 结果计算与表示

8.1 VOCs 的排放浓度应折算为标准状态下干基浓度，有关计算按 HJ/T 397 及相关标准的规定执行，结果报出单位为  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

8.2 结果的有效数字按 GB/T 8170 及相关标准的规定执行。

8.3 VOCs 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。

8.4 低于分析方法检出限的监测结果以“未检出”报出。

## 9 质量保证与质量控制

9.1 现场及实验室仪器设备应在检定或校准有效期内使用。仪器设备应正常维护、核查，确保运行正常。

9.2 采样前确保采样工具、设备和容器等采样器具与样品接触部位的材质不能与待测样品有任何反应，采样器具干燥清洁，采样容器的标签清晰可辨识。

9.3 样品的现场采集应至少由 2 名经能力确认并持证上岗的技术人员共同完成。

9.4 现场监测影像资料，应标注采样时间，地点等信息。

9.5 采样前应严格检查采样系统的气密性，气密性检测按 GB/T 16157、HJ 732 等相关规定执行。当系统漏气时，应再分段检查、堵漏或重新安装采样系统，直到检查合格。

9.6 用于现场检测的仪器设备在使用前后应按照相关标准分析方法或技术规范的要求，对关键性能指标进行校准/校验/核查并进行记录。

9.7 使用吸附管采样系统时，吸附装置应靠近采样管出口。每批样品至少采集一根串联吸附采样管，当串联吸附检测结果大于吸附总量的 10% 时，本次采集样品无效，应重新设定采样参数进行监测。

9.8 使用真空瓶采样时，采样前应检查真空瓶的压力是否小于 10 Pa。如果不符合，应更换真空瓶，并记录采样前后真空表的读数。

- 9.9 送实验室的样品应及时分析，在规定的期限内完成。
- 9.10 使用有证标准物质进行量值传递。标准物质应按要求妥善保管并在有效期内使用。
- 9.11 每批样品均需建立校准曲线，线性相关系数应大于 0.995，校准曲线应选择 3~5 个浓度点(不包括空白)。每 24h 分析一次校准曲线中间浓度点或者次高点，其测定结果与初始浓度值相对偏差应不大于 30%，否则应查找原因或重新绘制标准曲线。分析方法中另有规定的按相关要求执行。
- 9.12 每个采样批次至少有一个全程序空白样品(吸附管等吸附式采样的固液态样品)或运输空白样品(气袋等非吸附式采样的气态样品)，与样品一起送实验室分析，空白测定值应小于方法测定下限，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，空白测定值应小于方法检出限。分析方法另有规定的按相关要求执行。
- 9.13 测定 VOCs 中的具体特征污染物成分时，按不少于 10%的比例分析实验室平行样品，平行样品的相对偏差应小于 30%，分析方法另有规定的按相关要求执行。
- 9.14 收集整理的资料与相应的监测报告一并存档，妥善保管。

附 录 A  
(资料性)

不同行业 VOCs 排放环节及排放种类

不同行业VOCs排放环节及排放种类见表A. 1。

表A.1 不同行业 VOCs 排放环节及排放种类

序号	工业类型	具体行业类别	主要排放环节	主要排放VOCs种类
1	纺织业（17）	棉纺织及印染精加工（171）、毛染纺织及染整精加工（172）、麻纺织及染整精加工（173）、丝绢纺织及印染精加工（174）、化纤织物及染整精加工（175）、针织或钩针编织物印染精加工（1762）	车间与生产设施排放废气	甲苯、二甲苯、NMHC
2	纺织服装、服饰业（18）	机织服装制造（181）、针织或钩编服装制造（182）、服饰制造（1830）	车间与生产设施排放废气	NMHC
3	木材加工和木、竹、藤、棕、草制品业（20）	胶合板制造（2021）、纤维板制造（2022）、刨花板制造（2023）、其他人造板制造（2029）	纤维干燥、刨花干燥、热压工段、铺装工段车间或生产设施排放废气	甲醛、特征VOCs
			单板/锯材干燥工段车间或生产设施排放废气	特征VOCs
4	印刷和记录媒介复制业（23）	书、报刊印刷（2311）、本册印制（2312）、包装装潢及其他印刷（2319）	车间或生产设施排放废气	苯、甲苯与二甲苯合计、NMHC
5	石油、煤炭及其他燃料加工业（25）	原油加工及石油制品制造（2511）、其他原油制造（2519）、炼焦（2521）	石油炼制工业：重整催化剂再生烟气环节、离子液化烷基化装置催化剂再生烟气环节、有机废气回收处理	NMHC
			石油炼制工业：废水处理有机废气收集处理环节	苯、甲苯、二甲苯和NMHC
			石油化学工业：废水处理有机废气收集处理环节、含卤代烃有机废气处理及其他有机废气处理环节	NMHC、特征VOCs（GB 31571-2015表6）
		炼焦（2521）	苯储槽	苯和NMHC
			库区各类储槽	酚类和NMHC
6	化学原料和化学制品制造业（26）	有机化学原料制造（2614）、合成材料制造（265）、化学试剂和助剂制造（2661）、合成纤维制造（282）	合成树脂工业：生产设施车间排放废气、废水废气焚烧环节	NMHC、其他废气污染物（GB31572-2015表4）
			聚氯乙烯工业：氯乙烯合成车间污染物净化环节	氯乙烯、二氯乙烷、NMHC
			聚氯乙烯工业：聚氯乙烯制备与干燥车间污染物净化环节	氯乙烯、NMHC

表 A.1 (续)

序号	工业类型	具体行业类别	主要排放环节	主要排放VOCs种类
		氮肥制造（2621）	固定床常压煤气化工艺：原料气制备-造气废水沉淀池废气收集处理环节 公用工程：污水处理场废气收集处理环节	酚类、NMHC
			固定床常压煤气化工艺：原料气制备-造气炉放空管和原料气净化-脱碳气提塔处理环节	NMHC
			碎煤固定床加压气化工工艺：原料气净化-酸性气体脱除环节	甲醇、NMHC
			干煤粉气流床气化工工艺：原料气制备-煤粉输送及加压进料环节 干煤粉/水煤浆气流床气化工工艺：原料气净化-低温甲醇洗尾气环节 以油为原料-部分氧化法：原料气净化-低温甲醇洗尾气环节	甲醇
			尿素：造粒塔或造粒机处理环节	甲醛
		农药制造（263）	化学原药制造、农药中间体制造和农药研发机构工艺废气：车间或生产设施排放废气	NMHC、TVOC、丙烯腈、苯、苯系物、甲醛、酚类、氯苯类
			发酵尾气及其它农药制造工艺废气：车间或生产设施排放废气	NMHC、TVOC
			废水处理设施废气：车间或生产设施排放废气	NMHC
		涂料、油墨颜料及类似产品制造（264）	车间或生产设施排放废气	苯、苯系物、NMHC、甲醛、1,2-二氯乙烷、TVOC、异氰酸酯类
		7	医药制造业（27）	化学药品原料药制造（271）、化学药品制剂制造（272）、中药饮片加工（273）、中成药生产（274）、兽用药品制造（275）、生物药品制品制造（276）、卫生材料及医药用品制造（277）、药用辅料及包装材料制造（278）
发酵尾气及其他制药工艺废气	NMHC、TVOC			
污水处理站废气	NMHC			
8	橡胶和塑料制品业（29）	橡胶制品业（291）、乳胶制品业	胶浆制备、浸渍、喷涂和涂胶装置的车间或生产设施排放废气	甲苯及二甲苯合计、NMHC
			炼胶、硫化装置的车间或生产设施排放废气	NMHC

表 A.1 （续）

序号	工业类型	具体行业类别	主要排放环节	主要排放VOCs种类
		塑料薄膜制造（2921）、塑料板、管、型材制造（2922）、塑料丝、绳及编织品制造（2923）、泡沫塑料制造（2924）、塑料包装箱及容器制造（2926）、日用塑料制品制造（2927）人造草坪制造（2928）塑料零件及其他塑料制品制造（2929）	混料、挤出、吹膜、成型排放废气	NMHC、恶臭特征污染物
		塑料人造革、合成革制造（2925）	车间或生产设施排放废气	苯、甲苯、二甲苯和特征VOCs
9	非金属矿物制品业（30）	水泥制造（3011）	固体废物储存、预处理环节	NMHC
		石墨及碳素制品制造（3091）	阴极、阳极焙烧炉，沥青融化，生阳极制造（混捏成型系统）的车间或生产设施排放废气	NMHC
10	黑色金属冶炼和压延加工业（31）	钢压延加工（3130）	涂层机组排放废气	苯、甲苯、二甲苯和NMHC
11	金属制品业（33）	黑色金属铸造（3391）、有色金属铸造（3392）	表面涂装设备（线）车间排放废气	苯、苯系物、NMHC和TVOC
12	电气机械和器材制造业（38）	锂离子电池制造（3841）	车间或生产设施排放废气	NMHC
13	装卸搬运和仓储业（59）	油气仓储（5941）	油气处理环节、油气收集环节	NMHC
14	工业涂装	家具制造业（21）、金属制品业（33）、通用设备制造业（34）、专用设备制造业（35）、汽车制造业（36）、铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造业（37）、电气机械和器材制造业（38）、计算机、通信和其他电子设备制造业汽车制造业（39）、仪器仪表制造业（40）、金属制品、机械和设备修理业（43）、塑料制品业（292）、汽车、摩托等修理与维护（811）	工业涂装工序车间或生产设施排放废气	苯、甲苯与二甲苯合计、NMHC

附 录 B  
(资料性)

固定污染源废气 非甲烷总烃和总烃的分析方法

固定污染源废气 非甲烷总烃和总烃的分析方法见表B. 1。

表B. 1 固定污染源废气 非甲烷总烃和总烃的分析方法

排放类型	综合项目	监测方法	标准号
有组织/无组织	非甲烷总烃和总烃	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ 732
		固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法	HJ 38
		固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器	HJ 1331
		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	HJ 1332
		环境空气 总烃的测定 气相色谱法	HJ 604
注： 本文件实施之日后，国家或安徽省再行发布的适用的空气和废气非甲烷总烃和总烃分析方法同等选用。			

附 录 C  
(资料性)

固定污染源废气 特征有机污染物的分析方法

固定污染源废气 特征有机污染物的分析方法见表C. 1。

表C. 1 固定污染源废气 特征有机污染物的分析方法

排放类型	特征污染物	标准名称	标准号
有组织	丙烯等61种	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ 732
	丙酮等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
	挥发性卤代烃	固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法	HJ 1006
	甲硫醇等8种	固定污染源废气 甲硫醇等8种含硫有机化合物的测定气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法	HJ 1078
	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/T 32
	甲醇	固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法	HJ/T 33
	氯乙烯	固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法	HJ/T 34
	乙醛	固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法	HJ/T 35
	丙烯醛	固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法	HJ/T 36
	丙烯腈	固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法	HJ/T 37
	氯苯类	固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法	HJ 1079
	醛、酮类	固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法	HJ 1153
	苯系物	固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法	HJ 1261
	挥发性有机物	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 真空瓶采样 气相色谱-质谱法	附录D
无组织	丙烯等65种	环境空气 65种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759
	1, 1-二氯乙烯等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	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 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	HJ 584
	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
	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
	醛、酮类化合物	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683
		环境空气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法	HJ 1154
有组织/ 无组织	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
	多环芳烃	环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 647
	酰胺类化合物	环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法	HJ 801
	三甲胺	环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法	HJ 1042

注： 本文件实施之日后，国家或安徽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 D

(资料性)

### 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 真空瓶采样 气相色谱-质谱法

#### D.1 使用范围

本方法规定了测定固定污染源废气中挥发性有机物的真空瓶采样气相色谱-质谱法。

本方法适用于固定污染源废气中甲苯等18种挥发性有机物的测定；其它挥发性有机物如果通过方法适用性验证，也可采用本方法测定。

#### D.2 方法原理

固定污染源废气中的挥发性有机物用真空瓶采集，定量环进样，经气相色谱（GC）分离，用质谱检测器（MS）进行检测。通过与标准物质质谱图和保留时间比较定性，内标法定量。

#### D.3 试剂和材料

##### D.3.1 标准气

浓度为 $10.0 \mu\text{mol/mol}$ 。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 $1.0 \text{MPa}$ ，可保存1年（或参见标气证书的相关说明）。可根据实际工作需要，购买有证标准气体或在有资质单位定制合适的混合标准气体。也可使用静态配气法配制单一组分的标准气体。

##### D.3.2 标准使用气

使用气体稀释装置，将标准气用高纯氮气（D.3.5）稀释至所需浓度，可保存20d。

##### D.3.3 内标气

组分为：一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、4-溴氟苯、氯苯-d5。浓度为 $1.0 \mu\text{mol/mol}$ 。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 $1.0 \text{MPa}$ ，可保存1年（或参见标气证书的相关说明）。亦可采用其他合适物质作为内标物。

##### D.3.4 高纯氮气

纯度 $\geq 99.999\%$ 。

##### D.3.5 高纯氮气

纯度 $\geq 99.999\%$ 或可采用带除烃装置的等效的氮气发生器。

#### D.4 仪器和设备

##### D.4.1 气相色谱-质谱联用仪

气相色谱部分具有电子流量控制器，柱温箱具有程序升温功能，可配备柱温箱冷却装置。质谱部分具有 $70 \text{eV}$ 电子轰击（EI）离子源，有全扫描/选择离子（SIM）扫描、自动/手动调谐、谱库检索等功能。

##### D.4.2 毛细管色谱柱



60 m×0.32 mm, 1.8 μm膜厚(6%腈丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷固定液), 或其他等效毛细管色谱柱。

#### D.4.3 定量环进样装置

具有自动定量取样及自动添加内标的功能, 可实现采样真空瓶样品自动进样。可配置带有电子制冷的气体预浓缩定量环进样装置, 且应具有除水功能, 富集装置的制冷温度不高于-30℃, 吸附管的填料为混合填料, 或其他等效吸附剂。

#### D.4.4 真空瓶

内壁脱活处理的玻璃采样罐, 容积1 L等规格。耐压值>150 kPa。

### D.5 样品的采集和保存

#### D.5.1 样品采集

按GB/T 16157和HJ/T 397的有关规定进行样品采集。

#### D.5.2 运输空白样品

取样品采集同批次的一个真空瓶, 在实验室内用氮气注满带到采样现场但不进行样品采集, 随样品一同运回实验室, 作为运输空白样品。

#### D.5.3 样品的保存

样品在常温下避光保存, 采样后7 d内完成分析。

#### D.5.4 实验室空白样品

取样品采集同批次的一个真空瓶, 在实验室内用氮气注满, 作为实验室空白样品。

### D.6 仪器参考条件

#### D.6.1 进样装置参考条件

不同型号或批号仪器的最佳工作条件不同, 应根据仪器运行状况或仪器厂商建议进行优化。本文件提供的条件仅供参考。

#### D.6.2 定量环进样装置参考条件

定量环进样体积1.0 mL, 定量环温度100℃, 传输线150℃。

#### D.6.3 色谱参考条件

程序升温: 初始温度35℃, 保持5 min, 以5℃/min的升温速率升温至150℃, 保持7 min, 以10℃/min升温速率升温至200℃, 保持2 min; 进样口温度: 240℃; 溶剂延迟时间: 5.0 min; 载气流速: 1.0 mL/min。

#### D.6.4 质谱参考条件

接口温度: 250℃; 离子源温度: 230℃; 扫描方式: 全扫描(Scan); 扫描范围: 35 amu~300 amu。

### D.7 样品测定

在样品分析之前须观察样品瓶内壁，如果有液滴凝结现象，则应将气瓶进行加热，确认液滴凝结现象消除后取样分析。

通过1.0 mL定量环或自动进样器取样，注入到气相色谱仪中，也可用气密性注射器移取1.0 mL试样，按照建立校准曲线相同的条件进行测定。

按照相同程序，测定实验室空白样品。

## D.8 结果计算

使用平均相对响应因子法进行定量计算，目标化合物的定量离子以及各目标化合物与内标物的对应关系参照HJ 759。样品中目标化合物的含量（mg/m<sup>3</sup>），按照公式（D.1）进行计算。

$$\rho = \frac{A_x \times \phi_{is}}{A_{is} \times \overline{RRF}} \times \frac{M}{22.4} \times f \dots\dots\dots (D.1)$$

式中：

$\rho$ ——样品中目标化合物的浓度，mg/m<sup>3</sup>；

$A_x$ ——样品中目标化合物定量离子的峰面积；

$\phi_{is}$ ——内标物的摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$A_{is}$ ——样品中内标物定量离子的峰面积；

$\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子，无量纲；

$M$ ——目标化合物的摩尔质量，g/mol；

22.4——标准状态下（273.15 K，101.325 kPa）气体的摩尔体积，L/mol；

$f$ ——稀释倍数，无量纲。

## D.9 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

## D.10 质量保证与质量控制

D.10.1 每10个样品或每批样品（少于10个）应至少抽取1个真空瓶（D.4.4）检查气密性和清洁度。向真空瓶（D.4.4）中充入高纯氮气（D.3.5），待压力达到预设值（140 kPa），关闭阀门，静置24 h后检查。真空瓶的真空/压力变化应 $<0.70$  kPa，目标化合物检出浓度应低于方法测定下限。

D.10.2 每个真空瓶（D.4.4）每3年至少检查1次。对于使用频率较高或使用年限较长的真空瓶应提高检查频率。在真空瓶（D.4.4）内充入目标化合物测定下限浓度水平的标准气体，平衡24 h，平衡前后目标化合物浓度相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。亦可按照产品说明书要求检查。

D.10.3 每批样品分析前至少分析1个全程序空白和实验室空白，空白样品中目标化合物的浓度均应低于方法测定下限。

D.10.4 校准曲线相关系数应 $\geq 0.995$ 。每10个样品或每批样品（少于10个）应至少分析1次校准系列中间浓度点或者次高点，测定结果与初始浓度值相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。使用平均相对响应因子法计算时，校准系列目标化合物相对响应因子的相对标准偏差（RSD）应 $\leq 30\%$ 。

D.10.5 每10个样品或每批次样品（少于10个）应至少分析1个实验室内平行样品，其测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

D. 10.6 样品中内标的保留时间与校准曲线中内标保留时间偏差应不大于20 s，定量离子峰面积变化应在60%~140%。

D. 11 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，依法处置。

---