

附件11

《固定污染源废气挥发性有机物组分气相色谱法连续
监测系统技术要求及检测方法（征求意见稿）》
编制说明

《固定污染源废气 VOCs 连续监测系统技术要求及检测方法》编制组

二〇二四年八月

项目名称：固定污染源废气挥发性有机物组分气相色谱法连续监测系统技术要求及检测方法

项目统一编号：2015-15-2

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：周 刚、王 强、梁 宵、迟 颖、左 航

赵金宝、邓宝卿、赵 欣、唐 帅、范蕴非

环境标准研究所技术管理负责人：雷 晶

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制修订的必要性分析	3
2.1 VOCs 的定义及危害	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	11
2.3 标准制修订必要性分析	13
3 国内外相关分析方法研究	14
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究	14
3.2 国内相关标准研究	16
3.3 国内外相关仪器调研	18
4 标准制修订的基本原则和技术路线	19
4.1 标准制修订的基本原则	19
4.2 标准制修订的技术路线	20
5 方法研究报告	20
5.1 术语和定义	20
5.2 技术要求	21
5.3 性能指标和检测方法-实验室检测	21
5.4 性能指标和检测方法-污染源排放现场检测	33
5.5 检测流程和适用性检测	35
5.6 质量保证	35
6 方法验证	35
6.1 方法验证方案	35
6.2 方法验证过程	36
7 参考文献	36
方法验证报告	38
1 实验室基本情况	39
2 验证数据结果	40

《固定污染源废气挥发性有机物组分气相色谱法连续监测系统技术要求及检测方法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329 号）文件，下达了《固定污染源废气 VOCs 连续监测系统技术要求及检测方法》制修订任务，项目统一编号：2015-15，项目承担单位中国环境监测总站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和前期调研

2015 年 4 月任务下达后，中国环境监测总站作为项目承担单位与相关协作单位和有关专家进行了联系，成立了由环境监测、环境管理、产品设计等专业领域研究人员组成的标准编制组。编制组初步拟定了标准编制的工作目标、工作内容，讨论了在标准制订过程中可能遇到的问题，按照任务书的要求，制定了详细的标准编制计划与任务分工。

2015 年 5 月~12 月，编制组查询和收集了美国、欧盟、日本等多个国家地区及国内相关标准和文献资料，提炼了现有标准规范中的技术指标和检测方法，对比了国内外厂商仪器宣传材料介绍的技术指标，了解了国外认证机构认证类似产品的结果，经多次的讨论、分析、比较，确定了标准制订的技术路线，标准框架和内容。

2015 年 12 月 10 日，编制组形成第一版标准初稿，组织召开研讨会，与会专家提出应完善 VOCs 在线监测标准体系，建议依据仪器成熟程度，依次推进非甲烷总烃监测系统，组分监测系统等标准制订，并以现有排放标准为依据，综合各行业排放状况，确定 VOCs（挥发性有机物，以下简称 VOCs）组分监测对象。

1.2.2 编制标准草案及开题论证

根据当时《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关规定，编制组于 2017 年 5 月形成了本标准的开题论证报告和标准初稿。

2017 年 7 月 20 日，由原环境保护部环境监测司组织在北京组织召开了本标准的开题论证会，与会专家听取了编制组作的开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，认为本标准内容较为详实完整，格式较规范，调研充分，适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行，同时提出修改意见：在标准中强调在线仪器的日常维护和定期校准；优化标准结构，增加总则，区分共性指标和特殊要求；完善标准文本格式。

1.2.3 开展验证测试及数据分析

2017年8月~12月,编制组根据开题论证会确定的技术路线、论证意见,编写了标准验证测试方案,选取了10多个型号(每个型号1~3台样机),涵盖不同类型(非甲烷总烃、气相色谱、傅立叶红外)的VOCs连续监测系统开展性能指标验证测试。测试分为实验室测试和现场测试,现场测试分别在汽车喷涂行业、石化行业、半导体行业进行。汇总测试数据后编制了方法验证报告。期间,编制组不断吸收采纳各方对本标准的建议。

1.2.4 编写征求意见稿和编制说明

2017年12月,编制组编制完成标准征求意见稿和编制说明初稿(含方法验证报告)。

2018年1月17日,编制组召开专家研讨会,在听取了编制组关于标准内容、工作过程、验证结果分析的汇报,经质询、讨论后提出意见:依据仪器的技术性能特点和管理需求,依次推进非甲烷总烃连续监测系统、VOCs组分连续监测系统等系列标准的制订;进一步完善标准文本及编制说明。

1.2.5 技术审查会

2018年6月22日,生态环境监测司在北京组织召开了《固定污染源废气VOCs连续监测系统技术要求及检测方法》征求意见稿技术审查会,由7名专家组成的专家组听取了编制组的汇报,经质询、讨论,认为编制组调研充分,定位准确,技术路线合理,验证内容完善,予以通过技术审查。专家主要意见是:1、鉴于VOCs种类和分析方法繁多,将标准拆分为非甲烷总烃和VOCs组分连续监测系统技术要求及检测方法。将本标准题目确定为《固定污染源废气挥发性有机物组分气相色谱法连续监测系统技术要求及检测方法》。2、准确度等技术指标建议在调研和验证数据分析后适当放宽。3、精炼文本中资料性附录的内容。4、继续加快开展VOCs组分连续监测系统技术要求及检测方法研究。5、按照《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2018年12月31日,《固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1013-2018)正式发布。

2019年8月,修改完成了《固定污染源废气挥发性有机物组分气相色谱法连续监测系统技术要求及检测方法》和《固定污染源废气挥发性有机物组分傅立叶红外法连续监测系统技术要求及检测方法》标准文本和编制说明。2019年8月15日,中国环境监测总站学术委员会组织召开标准征求意见稿站内预审会,专家组经讨论一致认为,傅立叶红外法在线仪器技术不够成熟,目前难以适用于污染源VOCs连续在线监测,建议暂缓《固定污染源挥发性有机物组分傅立叶红外法连续监测系统技术要求及检测方法》标准制修订任务。

2020年5月14日,生态环境监测司在北京组织召开了《固定污染源废气挥发性有机物组分气相色谱法连续监测系统技术要求及检测方法》征求意见稿技术审查会,由7名专家组成的专家组听取了编制组的汇报,经质询、讨论,认为编制组材料齐全,内容完整,标准具有科学性、适用性、可操作性,能满足VOCs监测技术要求,予以通过技术审查。专家主要意见是:1、建议进一步明确色谱检测器的适用范围,明确标准适用于挥发性有机物具体组分的监测。2、建议对于目标组分规定色谱柱的分离度,适当调整仪器性能指标。

3、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。编制组按照专家意见修改内容包括：1、梳理了各工业行业排放标准，明确了污染源 VOCs 在线监测对象，同时在标准文本中强调仪器能分析的物质种类取决于仪器色谱柱的配置和分析方法的设定，以及推荐使用气质联用分析仪（GC-MS）先进行尾气组分定性，再选定合适的色谱条件来搭建监测系统；2、增加了色谱柱分离度指标要求及检测方法，并在编制说明中补充了验证测试数据；3、按照 HJ 565 对标准文本和编制说明进行了完善。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 VOCs 的定义及危害

2.1.1 VOCs 的定义

挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）是指在常温常压下，具有高蒸气压、易挥发的有机化学物质总称，含碳原子数一般不超过 9 个。主要包括脂肪族和芳香族的各种烷烃、烯烃、含氧烃和卤代烃等，如苯、甲苯、二氯甲烷、甲醛和乙酸乙酯等。VOCs 一般具有较强的刺激性和毒性，部分具有致畸、致癌、致突变作用，相当一部分有恶臭、易燃易爆等特性。VOCs 中有些光化学活性很强，是臭氧和二次有机气溶胶的重要前体物，卤代烃类 VOCs 可破坏臭氧层，引起温室效应等全球性环境问题，工业、生活排放的大量 VOCs 对人体和生物健康、生态环境都产生了极大的影响。

VOCs 的身影最早出现在美国洛杉矶。上世纪四五十年代，著名的洛杉矶光化学烟雾事件，促使美国科学家发现了这种新型大气污染，是由汽车尾气和其他工业生产排放出来的大量碳氢化合物和氮氧化物，在阳光紫外线作用下，最终变成了让人致病或致命的毒气。欧美国家也经历了几十年的防治历程，但至今 VOCs 仍是欧美大气污染防治的重点领域。

2.1.2 VOCs 的排放源

VOCs 的排放源非常复杂，从大类上分，主要包括自然源和人为源。自然源主要为植被排放、森林火灾、野生动物排放和湿地厌氧过程排放等，目前属于不可控范围。人为源包括汽车、轮船、飞机等移动源，以及工业源和生活源；生活源又包括建筑装饰、油烟排放、垃圾焚烧、秸秆焚烧、服装干洗等等。

其中，排放量最大的是工业源。根据生态环境部估算的人为源排放情况，包括溶剂使用在内的工业源排放量占整个人为源的比重最高达 55.5%，其重点排放行业包括石油炼制和储运、化工、工业表面涂装、包装印刷等。

不同的研究方法在 VOCs 排放量的估算上有着很大的差异，总体上看，近年来我国人为源 VOCs 污染排放逐年增加，高排放量地区主要集中在京津地区、长江三角洲、东南沿海和珠江三角洲等发达地区。

2.1.3 环境危害

VOCs 在阳光和热的作用下参与氧化氮反应形成臭氧，导致空气质量变差并且是夏季

光化学烟雾、城市灰霾的主要贡献者。VOCs 是形成细颗粒物（PM_{2.5}）和臭氧的重要前体物质，PM_{2.5}中有机物的比重为 20%~40%。

以上海市为例，近年来，上海市二次污染形势严峻：臭氧浓度持续上升；PM_{2.5}成为当地的首要污染物；VOCs 排放对二次污染贡献巨大。另有研究显示，深圳 2014 年 PM_{2.5} 化学组成中，有机物质量占比最大，而臭氧从 2015 年开始取代 PM_{2.5} 成为深圳市首要大气污染物，说明 VOCs 对深圳市 PM_{2.5} 和臭氧污染的影响越来越显著。

2.1.4 健康危害

VOCs 具有不同的毒性、刺激性，超过一定浓度时，会刺激人的眼睛和呼吸道，使皮肤过敏、咽痛与乏力，严重时会引起机体免疫力水平失调，影响中枢神经系统功能，损害消化系统、肝功能和造血系统等。

部分 VOCs 已被列为致癌物，如氯乙烯、苯、多环芳烃等。其中，苯类物质和甲醛等可致癌（白血病）；腈类可造成呼吸困难、严重窒息、意识丧失直至死亡；苯胺类进入人体可造成缺氧；有机磷化合物会降低血液中胆碱酯酶的活性，使神经系统发生功能障碍等。

表 1 列出了固定污染源常见 VOCs 组分的理化特性、毒性，典型排放行业及该行业产生 VOCs 排放的受控工艺设施。这些组分都是本标准重点关注的对象。

表 1 固定污染源 VOCs 组分的理化特性及典型排放行业

序号	污染物名称	理化特性	毒性	典型排放行业	受控工艺设施
1	非甲烷总烃 (NMHC)	通常是指除甲烷以外的所有可挥发的碳氢化合物 (其中主要是 C ₂ ~C ₈)，有较大的光化学活性，是形成光化学烟雾的前体物。	大气中的 NMHC 超过一定浓度，除直接对人体健康有害外，还会在阳光和氮氧化物作用下产生光化学烟雾，对环境和人体造成危害。	家具制造，印刷，石油炼制，农药制造，涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造，医药制造，橡胶制造，汽车制造，电子产品制造，表面涂装，有机溶剂生产及使用的行业	喷涂、调漆、原料混配、分散研磨及生产、炼胶、清洗、印刷、废水处理、有机废气收集处理、原料挥发、运输过程等
2	苯	分子式 C ₆ H ₆ ，分子量 78.11，常温下为一种无色、有甜味的透明液体，具有强烈的芳香气味。沸点 80.1℃，熔点 5.5℃，饱和蒸汽压 13.33/26.1℃，密度 0.88 g/ml，易燃，苯难溶于水，但苯是一种良好的有机溶剂，是一种石油化工基本原料。	苯对皮肤、粘膜有刺激作用，能引起中枢神经麻痹，引起急性中毒，重者会出现头痛、呕吐、昏迷、抽搐等，严重者会因为中枢系统麻痹而死亡；长期接触苯会对血液造成极大伤害，可致白血病；2007 年我国确认为 1 类致癌物。	家具制造，石油炼制，涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造，橡胶制造，汽车制造，表面涂装，涉及有机溶剂使用的行业	喷涂、炼胶、胶浆制备、喷漆、烘干、废水处理、有机废气收集处理、原料挥发等
3	甲苯	分子式：C ₇ H ₈ ，分子量：92.14，无色透明液体，有苯样气味，熔点-95℃，沸点 110.6℃，相对密度 0.87，饱和蒸汽压 4.89kPa/30℃，易燃，不溶于水。化学性质活泼，与苯相像，甲苯能被氧化成苯甲酸。	甲苯属低毒类。吸入高浓度可出现眼及上呼吸道充血、头晕呕吐、胸闷、四肢无力等，重症者可有躁动、抽搐、昏迷。长期接触可发生神经衰弱综合征，肝肿大，女性月经异常等。	家具制造，石油炼制，涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造，橡胶制造，汽车制造，表面涂装，涉及有机溶剂使用的行业	喷涂、炼胶、胶浆制备、喷漆、烘干、废水处理、有机废气收集处理、原料挥发等
4	二甲苯	化学式 C ₈ H ₁₀ ，分子量 106.17，无色透明液体，二甲苯具刺激性气味，易燃易爆，在水中不溶。沸点为 137~140℃ (邻二甲苯 144.43℃，间二甲苯 139.12℃，对二甲苯 138.36℃)，饱和蒸汽压：邻二甲苯 1.33 kPa/32℃，间二甲苯 1.33 kPa/28℃，对二甲苯 1.33 kPa/21℃。	二甲苯具有中等毒性。对眼及上呼吸道有刺激作用，吸入高浓度可出现急性中毒症状、眼结膜及咽充血、头晕、胸闷、四肢无力等，重者可有躁动、抽搐或昏迷。长期接触有神经衰弱综合症，女人有可能导致月经异常。	家具制造，石油炼制，涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造，橡胶制造，汽车制造，表面涂装，涉及有机溶剂使用的行业	喷涂、炼胶、胶浆制备、喷漆、烘干、废水处理、有机废气收集处理、原料挥发等
5	三甲苯	分子式 C ₉ H ₁₂ ，分子量 120.19，熔点-45℃，沸点 164.7℃，饱和蒸汽压 1.33 kPa/48.82℃，不溶于水，易燃。	毒性与二甲苯相同。急性中毒的症状是刺激黏膜和中枢神经。慢性中毒时，引起中枢神经障碍，皮肤出血性贫血，支气管炎、肺水肿等。	石油炼制，农药制造，涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造，汽车制造，表面涂装	废水处理、有机废气收集处理、混合、涂覆、分离、原料混配、分散研磨及生产、底漆、喷漆、补漆、烘干等
6	乙苯	分子式 C ₈ H ₁₀ ，分子量 106.16，无色液体，有芳香气味。熔点-94.9℃，沸点 136.2℃，饱和蒸汽压 1.33kPa/25.9℃，相对密度 0.87，不溶于水，比	对皮肤、粘膜有较强刺激性，高浓度有麻醉作用；轻度中毒有头晕、恶心、呕吐；重者昏迷、抽搐、呼吸衰竭；可有肝损害；可致化学性肺炎和肺水	石油炼制，农药制造，涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造，汽车制造，表面涂装	废水处理、有机废气收集处理、混合、涂覆、分离、原料混配、底漆、喷漆、

序号	污染物名称	理化特性	毒性	典型排放行业	受控工艺设施
		苯更容易发生化学反应，易燃。	肿。世卫组织 2B 类致癌物。		补漆、烘干等
7	正己烷	化学式 C ₆ H ₁₄ ，分子量 86.18，熔点-95℃，沸点 69℃，有微弱的特殊气味的无色挥发性液体，不溶于水，引燃温度 244℃，易燃易爆。	属低毒性。有麻醉作用。急性中毒：吸入高浓度本品出现头痛、恶心，重者引起神志丧失。对眼和上呼吸道有刺激性。长期接触出现头晕、乏力、胃纳减退；其后四肢麻木，肌肉萎缩。	石油炼制，农药制造	废水处理、有机废气收集处理、混合、涂覆、分离等
8	环己烷	化学式 C ₆ H ₁₂ ，分子量 84.16，熔点 6.47℃，沸点 80.7℃，饱和蒸汽压 13.098 kPa/25.0℃，不溶于水，无色液体，有刺激性气味，极度易燃。	属低毒性。对眼和上呼吸道有轻度刺激作用。持续吸入可引起头晕、恶心、倦睡和其他一些麻醉症状。液体污染皮肤可引起痒感。	石油炼制，涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理、原料混配、分散研磨及生产
9	氯甲烷	化学式 CH ₃ Cl，分子量 50.49，沸点-23.7℃，熔点-97.7℃，为无色易液化的气体，微溶于水，易燃易爆，在 60℃以上水解时生成甲醇。	对中枢神经有麻醉作用。急性中毒出现头痛、乏力、视物模糊，严重者躁动、抽搐、昏迷。长期接触氯甲烷可发生慢性中毒。	石油炼制，农药制造	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理、混合、涂覆、分离等
10	二氯甲烷	化学式 CH ₂ Cl ₂ ，分子量 84.93，熔点-97℃，沸点 39.75℃，饱和蒸汽压 46.5 kPa/20℃，不溶于水，无色透明易挥发液体，不易燃。	低毒性。有麻醉作用，主要损害中枢神经和呼吸系统。但进入人体遇热和潮湿可分解出剧毒的光气，美国等已将二氯甲烷列为可疑致癌物。	涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造，医药制造，电子产品制造	原料混配、分散研磨及生产、化学反应、生物发酵、分离、回收、清洗、刻蚀、涂胶、干燥等
11	三氯甲烷	分子式 CHCl ₃ ，分子量 119.38，沸点 61℃，饱和蒸汽压 13.33 kPa/10.4℃，无色透明液体，味甜，不易燃。遇光照会与空气中的氧作用，逐渐分解而生成剧毒的光气和氯化氢。	低毒，有麻醉性，为可疑致癌物。主要作用于中枢神经系统，对心、肝、肾有损害。吸入或经皮肤吸收引起急性中毒，严重时精神紊乱、呼吸麻痹、心室纤维性颤动。	医药制造，橡胶制品制造	化学反应、生物发酵、分离、回收、胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶
12	四氯化碳	化学式 CCl ₄ ，分子量 153.84，熔点-22.92℃，沸点 76.8℃，饱和蒸汽压 15.26 kPa/25℃，无色易挥发液体，不易燃，它会加快臭氧层的分解。	高浓度该品蒸气对粘膜有轻度刺激作用，对中枢神经系统有麻醉作用。是一种强烈的能够引起肝细胞坏死的化合物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
13	1,2-二氯乙烷	化学式 C ₂ H ₄ Cl ₂ ，分子量 98.96，熔点-35℃，沸点 83.5℃，饱和蒸汽压 11.6 kPa/25℃，易燃，无色透明油状液体，味甜，易挥发。	对眼睛及呼吸道有刺激作用，抑制中枢神经系统、刺激胃肠道，皮肤接触引起皮炎，吸入高浓度的蒸气能引起眩晕、呕吐、精神错乱、肺水肿，引起肝和肾的脂肪性病变，严重者死亡。世卫组织 2B 类致癌物。	石油炼制，涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造，医药制造，橡胶制品制造	废水处理、有机废气收集处理、原料混配、分散研磨及生产、生物发酵、胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶
14	1,2-二氯丙烷	分子式 C ₃ H ₆ Cl ₂ ，分子量 112.99，无色透明液体，有类似氯仿的气味，蒸汽压 5.33 kPa/19.4℃，熔点-80℃，沸点 96.8℃，不溶于水，易燃易爆。	能刺激眼睛、黏膜，引起皮炎。高浓度对中枢神经系统有抑制作用。并损害肝、肾脏。世卫组织列为 1 类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
15	环氧乙烷	化学式 C ₂ H ₄ O，分子量 44.052，沸点 10.4℃，饱	有毒的致癌物质；急性中毒：患者有剧烈的搏动	医药制造	化学反应、生物发酵、分

序号	污染物名称	理化特性	毒性	典型排放行业	受控工艺设施
		和蒸汽压 145.91 kPa/20 °C，相对密度 0.8711，与水可以任何比例混溶，化学性质非常活泼，易燃易爆。	性头痛、呕吐、胸闷、呼吸困难；重者全身肌肉颤动、言语障碍、昏迷；慢性影响：神经衰弱综合征和植物神经功能紊乱。		离、回收等
16	环氧丙烷	分子式 C ₃ H ₆ O，分子量 58.08，沸点 34.24 °C，饱和蒸汽压 75.86 kPa/25 °C，无色、低沸易燃液体，有醚类气味，易燃易爆，溶于水，化学性质活泼。	液态引起皮肤及眼角膜的灼伤，其蒸汽有刺激和轻度麻醉作用，长时间吸入环氧丙烷蒸汽会导致恶心、呕吐、头痛、眩晕和腹泻等症状。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
17	环氧氯丙烷	分子式：C ₃ H ₅ ClO，分子量 92.52，熔点-57.2 °C，沸点 117.9 °C，易燃，饱和蒸汽压 1.8 kPa/20°C，无色液体，有似氯仿气味，易挥发，不稳定。不溶于水，不能与石油烃混溶，易燃。	中等毒性；蒸气对眼和呼吸道有强烈刺激性，吸入能引起肺、肝和肾损害，高浓度吸入可致死；长期少量吸入可出现神经衰弱综合征和周围神经病变；世卫组织 2A 类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
19	1,3-丁二烯	分子式 C ₄ H ₆ ，分子量 54.09，熔点-108.9 °C，沸点-4.5 °C，饱和蒸气压 245.27 kPa/21 °C，无色微弱芳香气味气体，微溶于水，易燃易爆。	属低毒类。急性中毒有头晕、恶心等；重者酒醉状态、呼吸困难；皮肤直接接触发生灼伤或冻伤。	石油炼制，橡胶制造	废水处理、有机废气收集处理、胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶
20	苯乙烯	化学式 C ₈ H ₈ ，分子量 104.15，饱和蒸汽压 0.7 kPa/20 °C，熔点-30.6 °C，沸点 146 °C，不溶于水，易燃。	高浓度时引起眼及上呼吸道粘膜的刺激，头痛、呕吐、全身乏力等；严重者可有眩晕、步态蹒跚。慢性影响：常见神经衰弱综合症。长期接触有时引起阻塞性肺部病变。	涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造	原料混配、分散研磨及生产
21	氯乙烯	分子式 C ₂ H ₃ Cl，分子量 62.50，无色易液化气体，饱和蒸汽压 346.53 kPa/25 °C，熔点-159 °C，沸点-14 °C，微溶于水，加压易爆炸。	急性毒性表现为麻醉作用，轻度中毒时病人出现眩晕、胸闷、嗜睡等；严重中毒可发生昏迷、抽搐，甚至死亡。该品为致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
22	三氯乙烯	分子式：C ₂ HCl ₃ ，分子量：131.39，无色透明液体，有似氯仿的气味。熔点-87.1 °C，沸点 87.1 °C，饱和蒸汽压 13.33 kPa/32 °C，难溶于水，易燃易爆，加热或高温时与氧反应生成剧毒的光气。	对中枢神经系统有麻醉作用。急性中毒出现酒醉样，重症出现中毒性脑病及肝、肾和心脏损害，长期接触可引起三叉神经麻痹等病症。	橡胶制品制造，电子产品制造	胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶、清洗、刻蚀、涂胶、干燥等
23	四氯乙烯	分子式 C ₂ Cl ₄ ，分子量 165.82，无色液体，有刺激的甜味，饱和蒸汽压 2.11 kPa/20 °C，熔点-22.2 °C，沸点 121.2 °C，不溶于水，不易燃，受高热分解产生氯化氢，光气。	该品有刺激和麻醉作用。急性中毒表现为上呼吸道刺激症状，头晕、恶心、运动失调及酒醉样症状；严重者抽搐、昏迷，致死。皮肤接触可致皮炎和湿疹。世卫组织列为 2 类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
24	氯丙烯	分子式 C ₃ H ₅ Cl，分子量 76.52，熔点-136 °C，沸点 44~46 °C，饱和蒸汽压 141.9 kPa/55 °C，无色易燃液体，有腐蚀性和刺激性臭味，微溶于水，易燃易爆。是农药、医药、合成树脂等的重要原	中等毒性。蒸气刺激性强，麻醉作用弱，强烈刺激眼、鼻和咽喉。对肝脏损害小，对肺、肾的损害大。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理

序号	污染物名称	理化特性	毒性	典型排放行业	受控工艺设施
		料。			
25	氯丁二烯	化学式 C ₄ H ₅ Cl, 分子量 88.54, 无色有特殊刺鼻气味的易挥发液体, 沸点 59.4 °C, 熔点-130°C, 饱和蒸汽压 20 kPa/26.7 °C, 微溶于水, 易燃易爆。	中等毒性。吸入高浓度本品蒸气, 可致中毒乃至死亡。初始有刺激症状, 逐渐出现神经系统受损表现。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
26	氯苯	分子式 C ₆ H ₅ Cl, 分子量 112.56, 无色透明液体, 具有苦杏仁味。熔点-45.2 °C, 沸点 132.2 °C, 饱和蒸汽压 1.33kPa/20 °C, 不溶于水, 易燃。	抑制中枢神经, 对皮肤和粘膜有刺激性, 接触高浓度可引起麻醉、昏迷; 慢性中毒: 眼痛、流泪、结膜充血; 长期接触引起头痛、失眠、记忆力减退; 重者引起肝肾脏损害。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
27	硝基苯	分子式 C ₆ H ₅ NO ₂ , 分子量 123.11, 无色或微黄色具苦杏仁味的油状液体, 熔点 5.7 °C, 沸点 210.9 °C, 自燃点 482.22 °C, 饱和蒸汽压 0.13 kPa/44 °C, 难溶于水, 密度比水大, 易燃易爆, 化学性质活泼, 是生产苯胺的原料。	引起高铁血红蛋白血症, 可引起溶血及肝损害; 急性中毒: 有头痛、乏力、胸闷、呼吸困难、心律失常、昏迷; 慢性中毒: 可有神经衰弱综合征; 慢性溶血时, 可出现贫血、黄疸; 世卫组织 2B 类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
28	苯胺	分子式: C ₆ H ₇ N, 分子量 93.128, 熔点-6.3 °C, 沸点 184 °C, 饱和蒸气压 2.00 kPa/77 °C, 无色油状液体, 稍溶于水, 易燃。	主要引起高铁血红蛋白血症和肝、肾及皮肤损害。世卫组织 3 类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
29	甲醇	化学式 CH ₄ O, 分子量 32.04, 无色透明液体, 有酒精气味, 熔点-97.8 °C, 沸点 64.7 °C, 饱和蒸汽压 12.3 kPa/20 °C, 易燃, 易溶于水, 俗称工业酒精, 是生产甲醛的原料。	低毒毒性; 蒸汽能损害人的呼吸道粘膜和视力, 常见症状是产生喝醉的感觉, 继而头痛, 恶心, 呕吐, 以及视线模糊, 严重者可失明, 乃至丧命。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
30	正丁醇	分子式 C ₄ H ₁₀ O, 分子量 74.12, 熔点-88.9 °C, 沸点 117.7 °C, 饱和蒸汽压 0.82 kPa/25 °C, 无色、有酒气味的液体, 稍溶于水, 易燃。	属低毒类。有刺激和麻醉作用。主要症状为眼、鼻、喉部刺激, 在角膜浅层形成半透明的空泡, 头痛、头晕和嗜睡, 手部可发生接触性皮炎。	家具制造, 印刷, 涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造, 医药制造, 汽车制造, 电子产品制造, 表面涂装	喷涂、调漆、印刷、烘干、原料混配、分散研磨及生产、化学反应、底漆、喷漆、补漆等
31	异丙醇	分子式 C ₃ H ₈ O, 分子量 60.06, 熔点-88.5 °C, 沸点 82.45 °C, 饱和蒸汽压 4.32 kPa/20 °C, 无色、酒味液体, 溶于水, 易燃。	世卫组织 3 类致癌物。	印刷, 涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造, 汽车制造, 电子产品制造	印刷、烘干、原料混配、分散研磨及生产、底漆、喷漆、补漆、清洗、蚀刻、涂胶等
32	甲醛	化学式 CH ₂ O, 分子量 30.03, 无色气体, 有特殊的刺激气味, 熔点-92 °C, 沸点-19.5 °C, 饱和蒸汽压 13.33 kPa/-57 °C, 易溶于水, 有强还原作用, 易燃易爆。俗称福尔马林。	引起慢性呼吸道疾病, 引起鼻咽癌、结肠癌、脑瘤、月经紊乱、细胞核的基因突变, 妊娠综合症、新生儿染色体异常、白血病, 引起青少年记忆力下降。世卫组织一类致癌物。	家具制造, 涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造	喷涂、调漆、干燥、原料混配、分散研磨及生产等

序号	污染物名称	理化特性	毒性	典型排放行业	受控工艺设施
33	乙醛	分子式 C ₂ H ₄ O, 分子量 44.05, 无色液体, 有强烈的刺激臭味, 熔点-121 °C, 沸点 20.8 °C, 饱和蒸汽压 98.64 kPa/20 °C, 易溶于水, 易燃。	低浓度引起眼及上呼吸道刺激症状, 高浓度吸入有麻醉作用, 表现有头痛、神志不清及支气管炎、肺水肿, 可致死。慢性中毒: 类似酒精中毒, 表现有贫血、视听幻觉、精神障碍。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
34	丙烯醛	分子式 C ₃ H ₄ O, 分子量 56.06, 无色或淡黄色液体, 有恶臭, 饱和蒸汽压 28.53 kPa/20 °C, 熔点-87.7 °C, 沸点 52.5 °C, 溶于水, 易燃, 广泛用于树脂生产和有机合成。	有强烈刺激性, 急性暴露损伤呼吸道、眼及皮肤, 吸入造成咽喉炎、胸部压迫感、支气管炎、肺水肿, 可致死; 可致细胞基因突变; 毒性比甲醛还强千百倍。世卫组织 3 类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
35	丙酮	分子式 C ₃ H ₆ O, 分子量 58.08, 无色透明液体, 有特殊辛辣气味, 饱和蒸汽压 53.32 kPa/39.5 °C, 熔点-94.6 °C, 沸点 56.5 °C, 与水互溶, 易燃。有机化工的重要溶剂。	对中枢神经系统有麻醉作用, 乏力、恶心、头痛、呕吐、昏迷; 对眼、鼻、喉有刺激性。	家具制造, 印刷, 涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造, 橡胶制造, 汽车制造, 电子产品制造	喷涂、调漆、印刷、烘干、胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶、底漆、清洗、刻蚀、涂胶等
36	2-丁酮	又称甲基乙基酮, 分子式 C ₄ H ₈ O, 分子量 72.11, 无色液体, 有似丙酮的气味, 熔点-85.9 °C, 沸点 79.6 °C, 饱和蒸汽压 9.49 kPa/20 °C, 溶于水, 易燃。	属低毒性。对眼、鼻、喉、粘膜有刺激性。长期接触可致皮炎。	家具制造, 印刷, 涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造, 橡胶制造, 汽车制造, 电子产品制造	喷涂、调漆、印刷、烘干、胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶、底漆、清洗、刻蚀、涂胶等
37	环己酮	分子式 C ₆ H ₁₀ O, 分子量 98.14, 熔点-47 °C, 沸点 155 °C, 饱和蒸汽压 1.33 kPa/38.7 °C, 无色透明液体, 带有泥土气息, 微溶于水, 易燃。	中等毒性。高浓度蒸气有麻醉性; 对皮肤和粘膜有刺激作用; 吸入损害血管, 引起心肌, 肺, 肝, 脾, 肾及脑病变, 发生大块凝固性坏死。可致死。世卫组织 3 类致癌物。	家具制造, 橡胶制造, 汽车制造, 电子产品制造, 表面涂装	喷涂、调漆、胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶、底漆、喷漆、补漆、清洗、刻蚀、涂胶等
38	苯酚	分子式 C ₆ H ₆ O, 分子量 94.11, 熔点 40~42 °C, 沸点 181.9 °C, 饱和蒸汽压 0.13 kPa/40 °C, 常温下微溶于水, 易燃, 有腐蚀性。	对皮肤、粘膜有强烈的腐蚀作用, 可抑制中枢神经或损害肝、肾功能。世卫组织 3 类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
39	氯甲基甲醛	分子式 C ₂ H ₅ ClO, 分子量 80.1, 无色或微黄色液体, 带有刺激性气味, 熔点-103.5 °C, 沸点 59.5 °C, 饱和蒸汽压 24.48 kPa/20 °C, 遇水分解出甲醛, 易燃。	吸入后流泪、剧烈呛咳、胸闷, 可发生化学性肺炎、肺水肿, 抢救不及时可死亡。眼及皮肤接触可致灼伤。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
40	二氯甲基醚	分子式 C ₂ H ₄ Cl ₂ O, 分子量 114.96, 无色透明液体, 熔点-41.5 °C, 沸点 104 °C, 不溶于水, 易燃。	对眼、皮肤和粘膜有强烈的刺激作用。本品可引起肺癌。国际癌症研究中心(IARC)已确定为人类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
41	一氯乙酸	化学式 C ₂ H ₃ ClO ₂ , 分子量 94.49, 无色结晶, 有潮解性, 熔点 61~63 °C, 沸点 188 °C, 饱和蒸	酸雾吸入后刺激呼吸道, 随后心、肺、肝、肾及中枢神经损害, 重者呈现抽搐、昏迷、休克、血	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理

序号	污染物名称	理化特性	毒性	典型排放行业	受控工艺设施
		汽压 0.67kPa/71℃，易溶于水，易燃。	尿和肾功能衰竭；皮肤接触出现水疱。		
42	丙烯酸	化学式 C ₃ H ₄ O ₂ ，分子量 72.06，无色液体，有刺激性气味，熔点 13℃，沸点 141℃，饱和蒸汽压 1.33 kPa/39.9℃，易溶于水，易燃。	中等毒性；酸性强，有腐蚀性；对皮肤、眼睛和呼吸道有强烈刺激作用。世卫组织 3 类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
43	乙酸乙酯	分子式 C ₄ H ₈ O ₂ ，分子量 88.11，熔点-83℃，沸点 77℃，饱和蒸汽压 13.33 kPa/27℃，无色透明液体，有甜味，溶于水，易燃。	低毒性。对眼、鼻、咽喉有刺激作用；高浓度吸入致急性肺水肿，肝、肾损害；可致牙龈出血；可致湿疹样皮炎；长期接触继发性贫血等。	家具制造，印刷，涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造，医药制造，橡胶制造，汽车制造，电子产品制造，表面涂装	喷涂、调漆、原料混配、分散研磨及生产、化学反应、生物发酵、胶浆制备、浸浆、底漆、喷漆、清洗、刻蚀等
44	乙酸丁酯	分子式 C ₆ H ₁₂ O ₂ ，分子量 116.16，熔点-73.5℃，沸点 126.1℃，饱和蒸汽压 2.00 kPa/25℃，无色透明液体，有果子香味，微溶于水，易燃。	对眼及上呼吸道有强烈的刺激作用，麻醉作用；吸入高浓度出现流泪、咽痛、咳嗽、胸闷等症状，严重者会出现心血管和神经系统的疾病。	家具制造，印刷，涂料、油墨、胶粘剂及类似产品制造，医药制造，橡胶制造，汽车制造，电子产品制造	喷涂、调漆、原料混配、分散研磨及生产、化学反应、生物发酵、胶浆制备、浸浆、底漆、喷漆、清洗、刻蚀等
45	丙烯腈	分子式 C ₃ H ₃ N，分子量 53，无色液体，有刺激性气味，熔点-83.6℃，沸点 77.3℃，饱和蒸汽压 11.07 kPa/20℃，微溶于水，易燃。	轻度中毒有头晕、乏力、恶心、意识朦胧等；重者抽搐、昏迷；接触可致皮炎、水疱。世卫组织 2B 类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理
46	四氢呋喃	化学式 C ₄ H ₈ O，分子量 72.11，熔点-108.4℃，沸点 65~66℃，饱和蒸汽压 19.3 kPa/20℃，无色透明液体，有类似乙醚味道，与水混溶，极度易燃。	高浓度吸入出现头痛、胸痛、胃痛、呕吐等症状，可伴有眼刺激症状；长期接触会导致失去性功能、生育能力，或肾疾病。世卫组织 2B 类致癌物。	石油化工	重整催化剂再生、废水处理、有机废气收集处理

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

VOCs 是 PM_{2.5} 的重要前体物，也是 O₃ 的决定性前体物，它在我国城市与区域大气复合性污染形成过程中起着重要的作用。VOCs 所表现出的毒性、致癌性和恶臭，直接危害人体健康。

2010 年国务院办公厅转发了《环境保护部等部门关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》，首次提出将挥发性有机物（VOCs）列为大气污染联防联控的重点污染物之一。“十二五”期间国务院发布的《国家环境保护“十二五”规划》、《大气污染防治行动计划》（大气十条），环保部发布的《重点区域大气污染防治“十二五”规划》都在推动 VOCs 的监测和总量削减。

“十三五”期间国务院发布《国家环境保护“十三五”规划》明确 VOCs 总量下降 10% 以上，环保部等六部委联合发布《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》，确定 VOCs 控制重点，建立与排放作业指导书相适应的 VOCs 监测分析方法标准、监测仪器技术要求，加快制定固定污染源废气 VOCs 自动监测系统、便携式监测仪技术要求及检测方法。

“十四五”期间国务院发布《空气质量持续改善行动计划》（“大气新十条”），要求到 2025 年 VOCs 排放总量比 2020 年下降 10% 以上。

2010 年以前，我国颁布涉及 VOCs 污染防治的行业法规仅包括《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）、《合成革与人造革工业污染物排放标准》（GB 21902-2008）等。2010 年之后，橡胶、炼焦、石油炼制、合成树脂、制药、印刷等典型 VOCs 排放行业纷纷出台排放标准，VOCs 相关排放标准体系逐渐丰富。但我国的 VOCs 监测标准规范体系仍不完善，工业污染源的治理未得到有效监管。有关国内 VOCs 排放标准总结见表 2。

表 2 列入排放标准的 VOCs 组分及相关信息

标准号	标准名称	列入标准的 VOCs 组分	排放限值	监测/采样频次	分析方法
GB 16297-1996	大气污染物综合排放标准	苯	17 mg/m ³	监督性监测，每小时不少于 1 次，取平均值	注明按照环保局规定执行
		甲苯	60 mg/m ³		
		二甲苯	90 mg/m ³		
		丙烯腈	26 mg/m ³		
		丙烯醛	20 mg/m ³		
		甲醇	220 mg/m ³		
		苯胺类	25 mg/m ³		
		氯苯类	85 mg/m ³		
		氯乙烯	65 mg/m ³		
		二硫化碳	1.5 kg/h		
苯乙烯	6.5 kg/h				
GB 21902-2008	合成革与人造革工业污染物排放标准	苯	10 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱法
		甲苯	40 mg/m ³		
		二甲苯	70 mg/m ³		
		VOCs	200 mg/m ³		
GB 27632-2011	橡胶制品工业污染物排放标准	甲苯、二甲苯合计	老 30 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	吸附热脱附气相色谱
			新 15 mg/m ³		
GB 30484-2013	电池工业污染物排放标准	非甲烷总烃	80g/m ³ 老	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱法
			50g/m ³ 新		
			2g/m ³ 厂界		

GB 16171-2012	炼焦化学污 染物排放标 准	苯	6 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	吸附热脱附 气相色谱
		酚类	80 mg/m ³		4-氨基安替 比林分光度 法
		非甲烷总烃	80 mg/m ³		气相色谱法
GB 28665-2012	轧钢工业污 染物排放标 准	苯	老 10 mg/m ³ 新 8 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	吸附热脱附 气相色谱
		甲苯	老 40 mg/m ³ 新 40 mg/m ³		
		二甲苯	老 70 mg/m ³ 新 40 mg/m ³		气相色谱法
		非甲烷总烃	老 100 mg/m ³ 新 80 mg/m ³		
GB 31570-2015	石油炼制工 业污染物排 放标准	苯	4 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	吸附热脱附 气相色谱
		甲苯	15 mg/m ³		
		二甲苯	20 mg/m ³		气相色谱法
		非甲烷总烃	120 mg/m ³		
GB 31571-2015	石油化学工 业污染物排 放标准	非甲烷总烃	120 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	气相色谱法
		64 种特征污染物(根 据原料、生产工艺等 自行筛选)	苯 4 mg/m ³ , 甲苯 15 mg/m ³ , 二甲 苯 20 mg/m ³		气相色谱法 为主
GB 31572-2015	合成树脂工 业污染物排 放标准	非甲烷总烃	100 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	气相色谱法
		按不同合成树脂类 型规定了 28 种特征 污染物	苯 4 mg/m ³ , 甲苯 15 mg/m ³		气相色谱法 为主
GB 15581-2016	烧碱、聚氯乙 烯工业污染 物排放标准	非甲烷总烃	50 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	气相色谱法
		氯乙烯、二氯乙烷	10/ 5 mg/m ³		气相色谱-质 谱法
GB 37823-2019	制药工业大 气污染物排 放标准	苯系物(苯、甲苯、 二甲苯、三甲苯、乙 苯、苯乙烯)	60 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	气相色谱法/ 气相色谱-质 谱法
		苯	4 mg/m ³		分光光度法/ 高效液相色 谱法
		甲醛	5 mg/m ³		
GB 37824-2019	涂料、油墨及 胶粘剂工业 大气污染物 排放标准	苯系物(苯、甲苯、 二甲苯、三甲苯、乙 苯、苯乙烯)	60 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	气相色谱法/ 气相色谱-质 谱法
		苯	1 mg/m ³		分光光度法/ 高效液相色 谱法
		甲醛	5 mg/m ³		
		1,2-二氯乙烷	5 mg/m ³		
GB 39727-2020	农药制造工 业大气污染 物排放标准	苯	4 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	气相色谱-质 谱法
		苯系物(苯、甲苯、 二甲苯、三甲苯、乙 苯、苯乙烯)	60 mg/m ³		
GB 39726-2020	铸造工业大 气污染物排 放标准	苯(表面涂装)	1 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	气相色谱-质 谱法
		苯系物(苯、甲苯、 二甲苯、三甲苯、乙 苯、苯乙烯)	60 mg/m ³		
GB 41616-2022	印刷工业大 气污染物排 放标准	苯	1 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	气相色谱-质 谱法
		苯系物(苯、甲苯、 二甲苯、三甲苯、乙 苯、苯乙烯)	15 mg/m ³		
GB 26453-2022	玻璃工业大 气污染物排	苯	1 mg/m ³	按国家有关污染 源监测术规范 的规定执行	气相色谱-质 谱法
		苯系物(苯、甲苯、	40 mg/m ³		

	放标准	二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯)		规定执行	
GB 41617-2022	矿物棉工业 大气污染物 排放标准	非甲烷总烃	80 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱法
		酚类	20 mg/m ³		分光光度法
		甲醛	5 mg/m ³		分光光度法/ 高效液相色谱法

涉VOCs排放各行业排放标准中在2019年以前除了规定非甲烷总烃作为VOCs总量控制指标以外，主要关注了“三苯”的排放限值，即苯、甲苯、二甲苯。从2019年实施的《制药工业大气污染物排放标准》开始关注苯系物的排放控制，在三苯之外加入三甲苯、乙苯、苯乙烯，共6种苯及其有机化合物的总和，之后发布的铸造工业、印刷工业等排放标准基本沿袭这种控制形式。

2.3 标准制修订必要性分析

2.3.1 满足环境管理需求

环保部等六部委联合发布《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》，确定VOCs控制重点，建立与排放作业指导书相适应的VOCs监测分析方法标准、监测仪器技术要求，加快制定固定污染源废气VOCs自动监测系统、便携式监测仪技术要求及检测方法。

VOCs在线监测系统的运行状况、数据质量等对挥发性有机物的总量减排核算起到关键的支撑作用。固定源VOCs在线监测仪器的数据质量已经成为VOCs排污收费的重要依据。

固定污染源VOCs在线监测仪器的运行状况、数据质量等对VOCs的防控起着关键的支撑作用。VOCs在线监测仪器的性能质量将在很大程度上决定监测数据的可靠程度，对在线监测仪器的性能检测已经成为确保在线监测数据质量的首要环节，同时仪器的生产一致性、安装规范性、运行稳定性、数据有效性还没有技术依据可循。因此迫切需要出台一系列技术标准，建立VOCs在线监测仪器全过程质控体系，用于指导和规范VOCs在线监测仪器生产、安装、运行等关键环节的质量保证和质量控制，提高VOCs在线监测行业整体技术水平，能够更有效的为环境管理服务。

2.3.2 约束VOCs在线仪器性能

目前市场上安装的VOCs在线仪器良莠不齐，鱼龙混杂，皆因缺乏一个统一评判产品的标准。急需颁布一个VOCs在线仪器的技术要求标准来约束和引导企业研发和生产高质量的仪器，以保障在线监测数据的可靠性，更好的为环境管理服务。

2.3.3 固定污染源废气排放连续监测系统性能检测工作的需要

2000年以来，固定污染源烟气排放连续监测系统（以下简称CEMS）的适用性检测依据是现行的《固定污染源烟气（SO₂、NO_x、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 76-2017）（以下简称HJ 76标准），其针对对象主要是SO₂、NO_x和颗粒物。2018年生态环境部发布《固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 1013-2018），是对VOCs总量在线监测仪器进行适用性检测的依据，在支撑“十三五”“十四五”VOCs总量控制目标上发挥了重要作用。随着VOCs治理愈加精细化，国家和地方开

始对个别环境危害大的 VOCs 组分实施有针对性的控制,目前我国尚无 VOCs 组分在线仪器性能检测标准,因此迫切需要一个专门的检测标准,以满足 VOCs 组分在线仪器适用性检测工作需要。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

3.1.1 美国 EPA 关于 VOCs 监测的标准规范

美国 EPA 关于 VOCs 分析方法有 3 种:环境空气、室内空气和固定污染源。EPA 在 40 CFR PART 60 中配套的固定源废气 VOCs 的监测方法标准见表 3,同时 EPA 颁布了一系列仪器性能要求标准(Performance Specification, PS),其中 PS 8 是污染源 VOCs 在线监测仪器的总纲,PS 8A 是用 FID 原理监测总烃仪器的技术要求,PS 9 针对气相色谱法监测 VOCs 的仪器,PS 15 针对傅里叶红外法监测 VOCs 的仪器,见表 4。

表 3 EPA 污染源 VOCs 监测方法

方法号	分析方法与适用范围	标准气
Method 18	气相色谱法测定气态有机物,气袋采样、直接对接在线分析、稀释对接在线分析和吸附管采样,通过 GC 将混合气体中主要有机物分离后,用 FID、ECD、PID、ELCD 或其它检测器进行各组分定性、定量检测。在正式分析前需要预调查和预采样分析,当遇有不确定的色谱峰时,推荐用 GC-MS 法加以鉴别,主要应用于工业污染源排放 VOCs 的种类鉴定和浓度测定。	每一待测组分标气
Method 25	总气态非甲烷有机物(TGNMO)的测定,半连续自动非甲烷有机分析,其功能:1.由色谱分离柱(碳分子筛填充柱)使 CO、CO ₂ 和 CH ₄ 从 NMO 中分离出来;2.还原 CO ₂ 为 CH ₄ ,按 CH ₄ 用 FID 检测器进行测量;3.将 NMO 氧化成 CO ₂ ,并还原 CO ₂ 为 CH ₄ ,再按 CH ₄ 用 FID 检测。加热箱-冷阱-真空样品罐采样系统。特别适用于焚烧法处理有机废气的排放监测。	甲烷、丙烷等-空气混合气 己烷-空气混合气 甲苯-空气混合气 甲醇-空气混合气
Method 25A	总气态有机物(TOC)浓度的测定火焰离子化分析法(FIA),由加热采样管、管路、玻璃纤维过滤器和 FIA 分析仪构成现场在线分析,直接连续测定 TOC 浓度。主要用于含烷烃、烯烃、芳香烃等气态有机物浓度的测定。	丙烷-空气或丙烷-氮气混合气
Method 25B	总气态有机物(TOC)浓度的测定非分散红外分析法(NDIR)。直接接口取样系统现场在线分析。主要用于含烷烃的总气态有机物浓度的测定。	丙烷-空气或丙烷-氮气混合气
Method 320	抽取式傅立叶红外法测定气态有机和无机化合物(HAPs)。明确水蒸气和二氧化碳是红外波段最普遍的干扰。	包含所有的目标分析物的混合标气

表 4 美国 VOCs 在线监测仪器性能要求

标准号	标准名称	性能要求	
PS 8	固定污染源挥发性有机物连续监测系统性能规范	监测对象	总量监测或组分监测
		监测原理	FID, PID, NDIR 或者任何与排放组分相适应的原理
		量程漂移	≤±2.5%F.S.
		相对准确度	相对准确度≤20%或 10%排放限值, 取大者
		其他要求	校准时用与样气成分和比例一致的标气
PS 8A	固定污染源总碳氢连续监测系统规范和试验规程	监测对象	TOC
		监测原理	加热 FID, 结果用等同于丙烷的 ppm 表示
		采样系统	保证采样温度 150-175℃, 并且全程无冷点。
		相应时间	≤2min (95%最终稳定值)
		量程和零点漂移	≤±3%F.S. (每隔 24 h, 连续 7 d)
		线性误差	±5%标准气体标称值
PS 9	固定污染源气相色谱连续监测系统规范和试验规程	监测对象	VOCs 组分
		监测原理	色谱分离 VOCs 组分并进行监测
		采样系统	采样系统必须全程 120℃以上 (最低 120℃) 没有冷点。包括探头、校准阀、样品管线、色谱定量环、色谱柱温箱、检测器。
		漂移	≤10%F.S. (24 h)
		线性偏差	≤10%
		线性	线性相关系数 R ² ≥0.995
		分析周期	样品连续采样, 样品分析时间≤5 min 或者具体的规定, 选小者
PS15	固定污染源抽取式 FTIR 连续监测系统规范和试验规范	监测对象	挥发性有机物和无机物 (非对称性气体分子)
		监测原理	傅立叶变换红外吸收原理
		采样系统	采样系统必须全程 120℃以上 (最低 120℃) 没有冷点。包括采样管, 伴热线, 采样泵, 样气分配阀组, 流量控制等。
		背景偏差	≤±5%
		测量精度(校准气体)	5% (考虑校准气 2%偏差, 0.93~1.07)

3.1.2 其他国家及地区关于 VOCs 监测的标准规范

欧盟关于 VOCs 总量监测的指标是 TOC, 其主要推荐方法是 FID, EN 15267-3:2008-03 是欧盟关于 CEMS 的检测标准, 所有类型 CEMS 都必须符合其中要求, 其中对于 VOCs 在线监测仪器单独提出了几个针对性指标, 包括响应因子, 干扰等。EN 12619:1999 是 TOC 监测方法标准, 是 FID 法, 其中关于仪器质控措施提出了一些指标要求, 详见表 5 所示。

表 5 欧盟关于 VOCs 的标准及其内容

标准号	标准内容	目标化合物
EN 15267-3:20 08-03	检测分为实验室和现场两部分，针对 TOC 的性能要求：氧干扰 2%，响应因子：甲烷 0.9~1.2，脂肪烃 0.9~1.1，芳香烃 0.8~1.1，二氯甲烷 0.75~1.15，脂肪醇 0.7~1.1，酯类和酮类 0.7~1.0，有机酸 0.5~1.0。	TOC
EN 12619:1999	性能指标有：检出限 0.4 mg/m ³ ，响应时间 (T90)：1 min，线性误差 0.4 mg/m ³ ，响应因子：脂肪烃 0.90~1.10，芳香烃 0.85~1.10，二氯甲烷 0.75~1.15，氧干扰 0.8 mg/m ³ ，干扰气体影响 (SO ₂ , NO, NO ₂ , CO 等) ±1 mg/m ³ 。	TOC

3.2 国内相关标准研究

3.2.1 我国 VOCs 监测方法标准情况

我国固定污染源废气 VOCs 监测相关的方法标准汇总见表 6，从表中可以看到，气相色谱法 (GC) 是我国环境空气及污染源排气中 VOCs 分析的主流方法。

表 6 固定源废气 VOCs 监测方法标准

项目	监测方法	标准号	进样方式	检测器	色谱柱
苯、甲苯、二甲苯	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	热脱附	MSD	DB-1
苯系物	固定污染源废气苯系物的测定气袋采样-气相色谱法	附录 E	气体进样	FID	FFAP
	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	热脱附	MSD	DB-1
非甲烷总烃	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 38	气体进样	FID	填充柱
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	活性炭-液体进样	FID	
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	气体进样	FID	
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	气体进样	FID	
乙醛	固定污染源排气中乙醛的测定气相色谱法	HJ/T 35	吸收-液体进样	FID	
苯胺类	大气固定污染源苯胺类的测定气相色谱法	HJ/T 68	液体进样	FID	
甲醇	固定污染源排气中甲醇的测	HJ/T 33	气体进样	FID	

	定气相色谱法				
氯苯类	固定污染源废气氯苯类化合物的测定气袋采样-气相色谱法	附录 G	气体进样	FID	
异丙醇丙酮 正己烷 乙酸丁酯苯 甲醛	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	热脱附	MSD	DB-1
乙酸乙酯	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	热脱附	MSD	DB-1

我国台湾地区《公私场所固定污染源挥发性有机物监测设施性能规范参考原则》，其中规定了二氧化硫、氮氧化物、VOCs 等 6 类污染物 CEMS 的性能指标要求，其目标化合物为总有机碳（TOC），检测器为 FID，具体性能指标如表 7 所示。

表 7 我国台湾地区 VOCs 法规及性能指标

标准名称	指标名称	指标要求
公私场所固定污染源挥发性有机物监测设施性能规范参考原则	相对准确度	≤20%标准方法测试平均值或 15%排放标准
	示值误差	≤15%标气标称值
	零点和量程漂移（24 h）	8%F.S.
	操作测试时间	≥168 h
	响应时间	≤15 min

3.2.2 我国关于 VOCs 在线仪器检测标准情况

目前我国已发布的相关 VOCs 在线监测仪器标准有 4 项，其中《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 1010-2018）为环境空气 VOCs 监测仪器标准，《环境空气和废气 挥发性有机物组分便携式傅里叶红外监测仪技术要求及检测方法》（HJ 1011-2018）和《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）是便携式仪器的标准。《固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 1013-2018）标准是对污染源 VOCs 总量在线监测仪器进行适用性检测的依据，自发布以来，在支撑 VOCs 总量削减目标上发挥了重要作用。随着 VOCs 治理愈加精细化，各行业排放标准已逐渐对苯系物等 VOCs 组分提出限值。虽然市场上已经出现了以气相色谱为核心的 VOCs 组分在线监测仪器，但缺乏标准来约束其性能质量，进而影响了在线监测数据质量，因此迫切需要一个针对该类型仪器的技术要求标准，并规定其检测方法，不仅为该类型仪器提供性能检测依据，同时建立起 VOCs 组分在线监测数据质控体系的基础。

3.3 国内外相关仪器调研

3.3.1 组分监测仪器原理

固定污染源废气 VOCs 组分连续监测主要仪器原理及监测对象见表 8。

表 8 VOCs 监测主要仪器原理及监测对象

分析技术	应用监测对象	技术特点分析
氢火焰离子化检测 (FID)	THC、TVOC、NMTHC	对碳氢有机物响应十分灵敏，线性范围宽，稳定性强，而且结构简单、使用维护方便，已广泛应用于 VOCs 总量的监测。烟气中的氧气、水分以及含氮、氧或卤素原子的有机物均会对测试造成干扰和影响。
光离子化检测 (PID)	THC、TVOC	检测器体积小、无需辅助气体，常用于现场便携仪器使用；主要用于室内环境监测、应急监测、危险/泄漏气体预警、污染源追踪中 TVOC 含量的监测分析。PID 能检测响应的 VOCs 种类和所使用的紫外灯能量有关，对不同化合物的响应系数也不同，对一些短链烷烃响应极低甚至无法检测到。
催化氧化-非分散红外吸收 (NDIR)	THC	技术稳定性和灵敏度不高，易受共存干扰物的影响，且在催化氧化过程中往往存在催化剂中毒、转化不完全、转化效率低等问题，因此目前在实际应用中并不多见。
气相色谱 (GC)-FID/PID/质谱 (MSD)	THC、TVOC、NMTHC、VOCs 组分	检测灵敏度高，选择性强，可监测 TVOC 和 VOCs 单个组分，可同时分析多个组分；这一在线监测技术在欧美日韩等已有广泛应用，并在我国部分经济发达城市得到引进，取得了良好的效果。不足之处是样品检测周期相对较长，响应速度相对较慢。另外配置不同检测器其检测分析的组分数、灵敏度、选择性以及准确度和设备维护量差异较大。
傅立叶变换红外光谱 (FTIR)	VOCs 组分	检测技术成熟，检测 VOCs 种类较多，可同时分析多个组分；现场测量检测周期短，响应时间快；但其检测分析的灵敏度一般较色谱技术低，且光学器件维护成本高、维护量较大。
差分吸收光谱 (DOAS)	VOCs 组分 (苯系物)	检测技术成熟，可同时分析多个组分；一般现场采取非接触式直接连续测量，无需预处理，保证气体不失真，响应时间很快，可实现测量光路区域内的线监测；但其检测分析的灵敏度一般较色谱技术低，检测 VOCs 种类有限，目前主要是苯、甲苯等苯系物。
离子迁移谱 (IMS)	VOCs 组分	检测灵敏度高，相比于质谱技术不需要真空系统，仪器结构简单，成本较低，可测量浓度低、腐蚀性高的气体；但该技术特异性差，可测量 VOCs 种类有限，干扰化合物较多。目前，IMS 作为便携式监测仪在应急监测、食品安全监测等领域有所应用。
调谐激光吸收光谱 (TDLAS)	CH ₄ 等	检测灵敏度高，选择性强，干扰很小；现场采取非接触式直接连续测量，无需预处理，保证气体不失真，响应时间很快，实时性强，可实现测量光路区域内的线监测；该技术单一光源一般只能完成单一组分测量。

3.3.2 组分监测仪器产品

多组分 VOCs 监测目前仍以离线的实验室气相色谱法为主流，但是近年来随着在线监测

技术的迅速发展,各种类型的 VOCs 在线监测仪器已进入实际应用领域,在 VOCs 污染状况的长期监控分析中起到了重要的作用。目前监测多组分 VOCs 的方法主要有:气相色谱(GC)、傅立叶红外(FTIR),其主流仪器产品如表 9。

表 9 VOCs 组分监测仪器列表

生产厂家	产地	型号	工作原理	主要检测 VOCs
聚光科技(杭州)股份有限公司	中国	CEMS-2000 VOC 型	GC-FID	六种苯系物,恶臭,醇,酮,酯
聚光科技(杭州)股份有限公司	德国	CEMS-2000 FT 型	FTIR	苯系物
北京雪迪龙科技股份有限公司	中国	SCS-900V 型	GC-FID	芳香烃、酯类
青岛佳明测控科技股份有限公司	中国	JMCV-100 型	GC-FID	苯、甲苯、邻二甲苯、卤代烃、含氧挥发性有机物等近百种 VOCs
力合科技(湖南)股份有限公司	中国	LFGGC-2013 型	GC-FID	六种苯系物,可根据现场需求定制
武汉天虹环保产业股份有限公司	中国	TH-850 型	FTIR	主要烃类,苯、甲苯、二甲苯、三甲苯,异丙醇,丙酮,丙烯醛,乙酸乙酯等
北京万维盈创科技发展有限公司	中国	Smart EM4000 型	GC-FID	非甲烷总烃、苯系物、氯苯、氯乙烯、乙醛、丙烯腈等
苏州市光生环境科技有限公司	中国	GS-FTIR-1000 型	FTIR	苯系物、烃类、醇类、醛类、醚类

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准制修订,本着科学性、先进性和可操作性为原则。标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等的修订遵循《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)的有关规定。

本标准在制订过程中将管理技术化和规范化,不但考虑标准的先进性,而且还考虑标准的可操作性以及标准的前瞻性。参考了美国、欧盟、国内现有的污染源监测相关标准以及我国台湾地区的相关标准。有关固定污染源废气 VOCs 连续监测系统的技术要求是在对国内外固定污染源废气 VOCs 排放标准、监测方法标准、仪器性能检测标准的总结归纳,固定污染源废气 VOCs 连续监测系统设备技术水平的调研,以及广泛征求意见的基础上制订。其相应指标检测方法是在国内外性能指标检测标准的调研,结合对仪器厂商、用户和专家的咨询的基础上制订。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 主要内容

本标准对固定污染源 VOCs 气相色谱法连续监测系统的技术要求,在编制过程中也注意同 HJ 1013 标准的衔接,其中通用技术要求同 HJ 1013 标准基本一致,结合 VOCs 组分仪器特征指标及检测方法调研结果制定本标准。

本标准主要技术内容包括:

标准的适用范围、规范性引用文件、术语和定义、系统的组成和描述、技术要求、性能指标及检测方法、质量保证和相关附录。

技术要求即通用技术要求包括对 CEMS 的外观、工作条件、安全要求和功能要求。

性能指标分为实验室检测和污染源排放现场检测的性能指标,包括分析周期、检出限、定性重复性、定量重复性、24 小时漂移、线性误差、环境温度变化影响、进样流量变化影响、电压影响、平行性、准确度等。

检测方法包括实验室指标检测方法和现场指标检测方法。由于废气参数的性能指标和检测方法与 HJ 76 标准保持完全一致,因此不在本标准中进行单独规定。

质量保证包括安装、检测期间、日常运行 3 部分质量保证要求。

附录分别给出了规范性报表格式,浓度转换公式和原始记录表格。

4.2.2 标准适用范围

本标准的适用范围是:

本部分规定了以气相色谱法为核心的固定污染源废气 VOCs 连续监测系统的组成结构、技术要求、性能指标和检测方法。本部分适用于以气相色谱法为核心的固定污染源废气 VOCs 连续监测系统的设计、生产和检测。

5 方法研究报告

5.1 术语和定义

5.1.1 气相色谱法挥发性有机物排放连续监测系统 VOCs continuous emission monitoring systems with Gas Chromatography

本定义参考《固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1013-2018)中 3.2 非甲烷总烃连续监测系统定义,将本术语定义为以气相色谱法为核心连续监测固定污染源废气中挥发性有机物组分排放浓度和排放量所需的全部设备。

5.1.2 保留时间 retention time

参考著作《气相色谱方法及应用》(化学工业出版社,2000 年 10 月第一版)一书,将保留时间定义为样品组分从进样到出现峰最大值所需的时间,即组分被保留在色谱柱中的时间。

5.1.3 定性测量重复性 qualitative measurement repeatability

本定义参考《环境空气和废气 挥发性有机物组分便携式傅里叶红外监测仪技术要求及检测方法》（HJ 1011-2018）中定量测量重复性的定义，将定性重复性定义为在一组重复性测量条件下，基于待测组分色谱峰实际保留时间的测量精密度，用连续监测系统连续多次测量同一样品时基于某一个或多个待测组分色谱峰保留时间的相对标准偏差表示。

5.1.4 定量测量重复性 quantitative measurement repeatability

本定义参考《环境空气和废气 挥发性有机物组分便携式傅里叶红外监测仪技术要求及检测方法》（HJ 1011-2018），将本术语定义为在一组重复性测量条件下，基于待测组分仪器示值的测量精密度，用连续监测系统连续多次测量同一标准物质时基于某一或多个待测组分仪器示值的相对标准偏差表示。

5.2 技术要求

通用技术要求主要参考了 HJ 1013 标准，并在此基础上从外观、工作条件、安全、功能等方面提出了系统针对性的要求。

5.2.1 外观要求

细化了产品铭牌的要求，规定了铭牌应标有产品名称、型号、生产单位、出厂编号、制造日期、电源规格、适用环境条件、主要参数量程等信息。

5.2.2 安全要求

工作条件和安全要求基本与 HJ 1013 一致。

5.2.3 功能要求

对样品采集和传输装置的要求参考了 HJ 1013 标准，并与其保持一致。

预处理设备要求参考了 HJ 1013 标准，并与其保持一致。

对分析仪要求参考了欧盟标准《EN 12619:1999 Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases Continuous flame ionisation detector method》中对氢火焰离子化检测器的分析系统的要求，提出了对火焰状态进行实时监测，并在征询了仪器制造商和相关专家后在本标准中提出了对气相色谱法色谱图保存查询等功能的要求。

数据采集和传输设备、辅助设备和校准功能要求参考了 HJ 76 标准，并与其保持一致。

5.3 性能指标和检测方法-实验室检测

本标准对监测系统实验室检测项目性能指标要求，详见表 10。

表 10 固定污染源废气挥发性有机物排放连续监测系统实验室检测项目

检测项目	技术要求
系统分析周期	≤30 min
检出限	≤0.07 μmol/mol (苯); ≤0.3 μmol/mol (甲苯); ≤0.5 μmol/mol (二甲苯)
定性测量重复性	≤3%
定量测量重复性	≤15%
线性误差	±2%F.S.
24 h 漂移	±3%F.S.
分离度	环戊烷和异戊烷的分离度、2-甲基己烷和 2,3-二甲基戊烷的分离度及苯乙烯和邻-二甲苯的分离度均达到 1.0 以上
环境温度变化的影响	±5%F.S.
进样流量变化的影响	±2%F.S.
供电电压变化的影响	±2%F.S.
平行性	≤20%
注: F.S.表示满量程。	

5.3.1 分析周期

分析周期指的是系统连续运行时给出两组测量结果之间的时间间隔。

美国EPA国家标准《Performance Specification 9 -- Specifications and Test Procedures for Gas Chromatographic Continuous Emission Monitoring Systems in Stationary Sources》中规定气相色谱法分析周期为≤5 min; 我国台湾地区《公私场所固定污染源挥发性有机物监测设施性能规范参考原则》中规定挥发性有机物在线监测系统的分析周期≤15 min。

本标准对于 VOCs 组分在线监测系统的各性能指标检测, 其测量对象都是苯、甲苯、二甲苯(以下称“三苯”), 原因有三: 首先这是基于对排放标准的提炼, 虽然 VOCs 排放行业众多, 但几乎每个行业排放标准里都对“三苯”规定了排放限值; 其次, 本标准是仪器的技术要求标准, 需要在同一个平台上比较仪器性能, 才能充分体现检测的普适性和代表性; 再次, “三苯”的光化学活性很强, 对臭氧的生成贡献显著, 是急需重点控制的臭氧前驱体。

由于各工业行业需要监测的 VOCs 组分都不完全一样, 使得每一套 VOCs 在线监测系统的分析周期都不一样, 本标准组织验证测试时仅针对苯系物设置色谱条件, 分析周期验证结果在 5 min~12 min, 考虑到实际现场在线监测可能需要同时监测更多组分, 因此本标准分析周期指标定为 30 min。选取了 5 个型号 13 台设备进行了验证测试, 没有超出, 认为该指标设置较合理, 大多数仪器能满足标准要求。表 11 为分析周期验证测试数据。

表 11 分析周期验证测试数据

序号	仪器名称	验证结果 (min)	指标符合性
1	仪器 A	12	符合
2	仪器 B	6.95	符合
3	仪器 C-1	11.51	符合
4	仪器 C-2	10.96	符合
5	仪器 C-3	12.19	符合
6	仪器 D	5	符合
7	仪器 E	8	符合

5.3.2 检出限

检出限是衡量一个分析方法及测试仪器灵敏度的重要指标。通常定义为某特定方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度。HJ 168-2010 的方法为配制一份浓度接近于检出限的标准气体，测量 7 次，得到平均信号，求出测量信号的标准偏差再乘上 t 系数。

我国一些地方排放标准里苯的限值已规定到 1 mg/m³，甲苯 5mg/m³，二甲苯 10 mg/m³，为更好的适应排放标准，本标准规定检出限为≤0.07 μmol/mol（苯）；≤0.3 μmol/mol（甲苯）；≤0.5 μmol/mol（二甲苯）。选取了 6 个型号 8 台设备进行了验证测试，4 台超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求，同时体现了指标设置的先进性。表 12 为检出限验证测试数据。

表 12 检出限验证测试数据。

序号	仪器名称	验证结果 (μmol/mol)		指标符合性
1	仪器 A	苯	0.05	符合
		甲苯	0.07	符合
		二甲苯	0.06	符合
2	仪器 B	苯	0.05	符合
		甲苯	0.05	符合
		二甲苯	0.1	符合
3	仪器 C	苯	0.07	符合
		甲苯	0.11	符合
		二甲苯	0.11	符合
4	仪器 D	苯	0.6	超出
		甲苯	1.0	超出
		二甲苯	-	-
5	仪器 E	苯	0.02	符合
		甲苯	0.03	符合
		二甲苯	0.03	符合
6	仪器 F	苯	0.18	符合
		甲苯	0.19	符合
		二甲苯	0.19	符合

5.3.3 定性测量重复性

重复性指在相同测量条件下,对同一被测量参数进行连续多次测量所得结果之间的一致性。对气相色谱法而言,某组分保留时间的重复性将直接决定该组分测量准确性。

重复性用相对标准偏差表示。重复性检测条件包括相同的测量环境,相同的测量仪器及在相同的条件下使用,相同的位置及在短时间内的重复。总言之,就是在尽量相同的条件下,包括程序、人员、仪器、环境等,以及尽量短的时间间隔内完成重复测量任务。从数理统计和数据处理的角度来看,在这段时间内测量应处于统计控制状态,即符合统计规律的随机状态。重复观测中的变动性,正是由于各种影响量不能完全保持恒定而引起的。

气相色谱定性重复性检测方法:待测系统运行稳定后,通入校准气,待示值稳定后记录所有测量组分的保留时间,使用同一校准气重复上述测试操作至少6次,计算待测系统所有测量组分的定性测量重复性(相对标准偏差)。

本标准设置定性重复性指标为3.0%。选取了6个型号14台设备进行了验证测试,没有超出,认为该指标设置较合理,大多数仪器能满足标准要求。表13为定性重复性验证测试数据。

表 13 定性重复性验证测试数据

序号	仪器名称	验证结果 (%)				指标符合性
		苯	甲苯	二甲苯		
1	仪器 A	苯	0.31%	0.22%	0.58%	符合
		甲苯	0.47%	0.48%	0.31%	符合
		二甲苯	0.39%	0.29%	0.54%	符合
2	仪器 B	苯	0.23%	0.23%	0.23%	符合
		甲苯	0.16%	0.16%	0.16%	符合
		二甲苯	0.11%	0.11%	0.11%	符合
3	仪器 C	苯	0.03%	0.19%	0.06%	符合
		甲苯	0.03%	0.11%	0.06%	符合
		二甲苯	0.01%	0.07%	0.09%	符合
4	仪器 D	苯	0.03%	0.18%	0.28%	符合
		甲苯	0.05%	0.16%	0.27%	符合
		二甲苯	0.06%	0.15%	0.16%	符合
5	仪器 E	苯	0.6%			符合
		甲苯	0.3%			符合
		二甲苯	0.14%			符合
6	仪器 F	苯	0.1%			符合
		甲苯	0.02%			符合
		二甲苯	0.01%			符合

5.3.4 定量测量重复性

定量重复性检测的是组分测量浓度值的相对标准偏差。本标准设置定性重复性指标为 15%。选取了 6 个型号 14 台设备进行了验证测试，没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 14 为定量测量重复性验证测试数据。

表 14 定量测量重复性验证测试数据

序号	仪器名称	验证结果 (%)			指标符合性	
1	仪器 A	苯	0.51%	0.72%	0.29%	符合
		甲苯	0.51%	0.51%	0.57%	符合
		二甲苯	0.74%	1.33%	0.69%	符合
2	仪器 B	苯	0.16%	0.57%	1.01%	符合
		甲苯	0.68%	0.32%	0.63%	符合
		二甲苯	0.19%	0.16%	0.27%	符合
3	仪器 C	苯	1.46%	0.28%	0.54%	符合
		甲苯	1.88%	0.96%	0.83%	符合
		二甲苯	1.74%	1.21%	1.29%	符合
4	仪器 D	苯	0.16%	1.06%	1.06%	符合
		甲苯	0.22%	1.02%	0.57%	符合
		二甲苯	0.41%	1.06%	0.37%	符合
5	仪器 E	苯	1.9%		符合	
		甲苯	0.99%		符合	
		二甲苯	1.79%		符合	
6	仪器 F	苯	0.53%		符合	
		甲苯	0.17%		符合	
		二甲苯	0.24%		符合	

5.3.5 线性误差

线性误差是判断仪器在量程范围内准确与否的重要指标。对于气相色谱，标准中使用低、中低、中高、高 4 种浓度的标准气体检测线性误差。

美国 EPA 国家标准《Performance Specification 9 -- Specifications and Test Procedures for Gas Chromatographic Continuous Emission Monitoring Systems in Stationary Sources》中规定气相色谱的线性误差为不超过校准气体标称值的 $\pm 10\%$ 。

本标准 VOCs 组分的线性误差指标定为不超过量程的 $\pm 2\%$ 。选取了 6 个型号 14 台设备进行了 4 点线性误差验证测试，其中苯线性 12 台次超出，甲苯 1 台次超出，二甲苯线性没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求，同时体现了指标设置的先进性。表 15 为线性误差验证测试数据。

表 15 线性误差验证测试数据

序号	仪器名称	验证结果 (%)	指标符合性
----	------	----------	-------

1	仪器 A (线性 20%)	苯	-0.32%	-0.92%	-1.12%	符合
		甲苯	-	-	-	-
		二甲苯	-	-	-	-
	仪器 A (线性 40%)	苯	-1.29%	-2.13%	-0.63%	1 台超出
		甲苯	-	-	-	-
		二甲苯	-	-	-	-
	仪器 A (线性 60%)	苯	-3.02%	-3.30%	-3.10%	3 台超出
		甲苯	-	-	-	-
		二甲苯	-	-	-	-
	仪器 A (线性 80%)	苯	-2.90%	-2.90%	-1.67%	2 台超出
		甲苯	-	-	-	-
		二甲苯	-	-	-	-
2	仪器 B (线性 20%)	苯	-1.82%	-1.17%	-1.36%	符合
		甲苯	-1.67%	-1.29%	-1.43%	符合
		二甲苯	-1.30%	-1.09%	-1.09%	符合
	仪器 B (线性 40%)	苯	-1.39%	-1.27%	-1.38%	符合
		甲苯	-1.30%	-1.38%	-1.45%	符合
		二甲苯	-0.71%	-0.52%	-0.62%	符合
	仪器 B (线性 60%)	苯	-1.20%	-1.60%	-1.68%	符合
		甲苯	-1.53%	-1.37%	-1.37%	符合
		二甲苯	-0.78%	-0.99%	-0.62%	符合
	仪器 B (线性 80%)	苯	0.13%	0.71%	-0.82%	符合
		甲苯	0.21%	0.41%	-0.59%	符合
		二甲苯	0.93%	0.40%	-0.35%	符合
3	仪器 C (线性 20%)	苯	1.5%			符合
		甲苯	1.12%			符合
		二甲苯	1.01%			符合
	仪器 C (线性 40%)	苯	1.11%			符合
		甲苯	1.62%			符合
		二甲苯	0.87%			符合
	仪器 C (线性 60%)	苯	-0.09%			符合
		甲苯	0.10%			符合
		二甲苯	1.36%			符合
	仪器 C (线性 80%)	苯	0.59%			符合
		甲苯	0.39%			符合
		二甲苯	0.31%			符合
4	仪器 D (线性 20%)	苯	0.6%	0.6%	0.6%	符合
		甲苯	0.1%	0.2%	0.2%	符合
		二甲苯	0.4%	0.1%	0.1%	符合
	仪器 D (线性 40%)	苯	2.3%	2.4%	2.5%	3 台超出
		甲苯	0.8%	0.2%	0.2%	符合
		二甲苯	0.5%	0.5%	0.5%	符合
	仪器 D	苯	0.3%	0.2%	0.5%	符合

	(线性 60%)	甲苯	0.4%	0.7%	0.2%	符合	
		二甲苯	1.6%	1.5%	1.2%	符合	
	仪器 D (线性 80%)	苯	3.3%	3.4%	3.0%	3 台超出	
		甲苯	2.2%	1.8%	1.9%	1 台超出	
		二甲苯	0.6%	0.6%	0.6%	符合	
5	仪器 E (线性 20%)	苯	0.16%			符合	
		甲苯	0.09%			符合	
		二甲苯	1.21%			符合	
	仪器 E (线性 40%)	苯	0.3%			符合	
		甲苯	0.52%			符合	
		二甲苯	0.37%			符合	
	仪器 E (线性 60%)	苯	1.0%			符合	
		甲苯	0.87%			符合	
		二甲苯	0.38%			符合	
	仪器 E (线性 80%)	苯	1.2%			符合	
		甲苯	0.89%			符合	
		二甲苯	0.39%			符合	
	6	仪器 F (线性 20%)	苯	-1.42%			符合
			甲苯	-0.71%			符合
			二甲苯	-			-
仪器 F (线性 40%)		苯	-1.4%			符合	
		甲苯	-0.45%			符合	
		二甲苯	-			-	
仪器 F (线性 60%)		苯	-1.4%			符合	
		甲苯	-0.45%			符合	
		二甲苯	-			-	
仪器 F (线性 80%)		苯	-1.38%			符合	
		甲苯	-1.18%			符合	
		二甲苯	-			-	

5.3.6 24 h 漂移

漂移包括零点漂移和量程漂移。

美国 EPA PS 9 中规定气相色谱的零点漂移和量程漂移不超过量程的 $\pm 10\%$ (24 h)；我国台湾地区《公私场所固定污染源挥发性有机物监测设施性能规范参考原则》中规定 24 h 漂移不超过 $\pm 8\%F.S.$ 。

本标准气相色谱组份的 24 h 零点和量程漂移指标设定为不超过量程的 $\pm 3\%$ 。选取了 6 个型号 12 台设备进行了验证测试，二甲苯 1 台超出，苯、甲苯没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 16 为 24h 漂移验证测试数据。

表 16 24h 漂移验证测试数据

序号	仪器名称	验证结果 (%)				指标符合性
1	仪器 A (24h 零点漂移)	苯	-	-	-	-
		甲苯	-	-	-	-
		二甲苯	-	-	-	-
	仪器 A (24h 量程漂移)	苯	0.53%	0.50%	0.99%	符合
		甲苯	-	-	-	-
		二甲苯	-	-	-	-
2	仪器 B (24h 零点漂移)	苯	-0.11%			符合
		甲苯	-0.12%			符合
		二甲苯	0.19%			符合
	仪器 B (24h 量程漂移)	苯	-1.49%			符合
		甲苯	-0.67%			符合
		二甲苯	-0.62%			符合
3	仪器 C (24h 零点漂移)	苯	2.52%	-2.2%	-2.56%	符合
		甲苯	2.83%	-2.13%	-2.45%	符合
		二甲苯	2.88%	2.28%	2.48%	符合
	仪器 C (24h 量程漂移)	苯	-1.91%	-2.08%	-2.52%	符合
		甲苯	2.83%	2.16%	2.26%	符合
		二甲苯	2.01%	-2.66%	-1.76%	符合
4	仪器 D (24h 零点漂移)	苯	0.3%	1.2%	0.5%	符合
		甲苯	0.7%	1.6%	0.8%	符合
		二甲苯	1.3%	1.2%	1.5%	符合
	仪器 D (24h 量程漂移)	苯	2.1%	0.6%	0.6%	符合
		甲苯	2.8%	2.1%	2.4%	符合
		二甲苯	3.2%	1.6%	1.3%	1 台超出
5	仪器 E (24h 零点漂移)	苯	0.03%			符合
		甲苯	0.3%			符合
		二甲苯	2.0%			符合
	仪器 E (24h 量程漂移)	苯	1.1%			符合
		甲苯	0.25%			符合
		二甲苯	1.1%			符合
6	仪器 F (24h 零点漂移)	苯	0.23%			符合
		甲苯	0.28%			符合
		二甲苯	-			-
	仪器 F (24h 量程漂移)	苯	0.65%			符合
		甲苯	0.25%			符合
		二甲苯	-			-

5.3.7 分离度

分离度是判断气相色谱仪组分定性能力强弱的重要指标。《环境空气和废气 挥发性有机物组分便携式傅里叶红外监测仪技术要求及检测方法》(HJ1011-2018)中分离度的

指标要求为环戊烷和异戊烷的分离度、2-甲基己烷和 2,3-二甲基戊烷的分离度及苯乙烯和邻-二甲苯的分离度均达到 1.0 以上。

本标准也检验环戊烷和异戊烷的分离度、2-甲基己烷和 2,3-二甲基戊烷的分离度及苯乙烯和邻-二甲苯的分离度，指标设置为>1.0。选取了 5 个型号 10 台套仪器进行验证，没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 17 为分离度验证测试数据。

表 17 分离度验证测试数据

公司序号	指标要求	环戊烷/异戊烷	2-甲基己烷/2,3-二甲基戊烷	苯乙烯/邻-二甲苯
公司 1-1	>1.0	5.27	1.10	2.67
公司 1-2	>1.0	4.37	1.34	2.65
公司 2-1	>1.0	5.13	1.13	2.34
公司 2-2	>1.0	4.46	1.31	2.73
公司 3-1	>1.0	1.08	2.35	1.02
公司 5-1	>1.0	3.23	1.26	2.03
公司 5-2	>1.0	3.62	1.24	2.10

5.3.8 环境温度变化的影响

理论上来说，CEMS 所处环境温度的变化将直接影响分析仪的测量结果。例如，对于红外线气体分析仪，环境温度发生变化将直接影响红外光源的稳定，影响红外辐射的强度，影响测量气室连续流动的气样密度。如果温度大大超过正常状态，检测器的输出阻抗下降，导致仪器不能正常工作。很多分析仪通过软硬件的温度补偿处理，使得分析仪的温度适应性变宽。由于我国 CEMS 的大面积使用，各种检测原理和技术水平的分析仪对温度的适应性不尽相同，因此为保证 CEMS 监测的有效性，控制分析仪的温度影响性能在一定的范围内是很有必要的。

温度影响检测在恒温室内进行，包括零点温度影响和量程点温度影响。

GB/T 11606-2007 分析仪器环境试验方法中对仪器按照使用条件和运输流通条件分为以下 4 个基本组别。

I 组：环境温度和湿度控制在规定的范围内，通常指具有空调设备的可控环境。本组适用于精密仪器；

II 组：仅将环境温度控制在规定的范围内，通常指具有一般保温供暖及通风的室内环境。本组适用于实验室仪器；

III 组：环境温度和湿度都不受控制，通常指无保温供暖及通风的室内环境。本组适用于工业过程仪器；

IV 组：环境温度和湿度都不受控制的较恶劣环境，通常指有遮蔽或无遮蔽的室外环境。本组适用于室外使用环境。

根据对仪器的分类方法，气相色谱监测设备属于第 I 组。

对第 I 组别仪器的温度试验变化范围为 15 °C~35 °C。

试验时在恒温室中进行，除温度外，其余工作条件均应保持在参比工作条件下。

各温度处标气测量值与 25 °C 处系统稳定值的偏差，然后计算所选量程的相对偏差，为该温度处温度影响。

此指标要求参照英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous , particulates and flow-rate monitoring systems , UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.14 CEMS 产品认证指标要求设置为±5.0% F.S.。

选取了 3 个型号 9 台设备进行了验证测试，没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 18 为温度影响验证测试数据。

表 18 温度影响验证测试数据

序号	仪器名称	验证结果 (%)				指标符合性
		苯	甲苯	二甲苯		
1	仪器 A	苯	-1.34%	-0.14%	0.16%	符合
		甲苯	-	-	-	-
		二甲苯	-	-	-	-
2	仪器 B	苯	-0.88%	-0.99%	-0.76%	符合
		甲苯	-0.84%	-0.98%	-1.23%	符合
		二甲苯	-0.69%	-0.89%	-0.84%	符合
3	仪器 D	苯	-3.4%	-0.3%	-0.1%	符合
		甲苯	-2.6%	-1.6%	-1.1%	符合
		二甲苯	-2.4%	-0.5%	-0.6%	符合

5.3.9 进样流量变化的影响

通过标准编制单位质检室气体分析仪实验室验证检测和多年现场检测统计情况，进样流量变化对标气测量值会有影响，为提高系统的性能，规范 CEMS 市场，增加了对气相色谱监测设备实验室进样流量变化影响检测。

进样流量变化影响检测使用量程点气体检测进样流量对标气测量值的影响。检测样气流量在 CEMS 标称流量的±10%变化时，气相色谱监测系统在量程点处的最大相对偏差。

此指标要求参照英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous , particulates and flow-rate monitoring systems , UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.16 CEMS 产品认证指标要求设置为±2.0% F.S.。选取了 5 个型号 11 台设备进行了验证测试，其中苯 2 台超出，甲苯 1 台超出，二甲苯没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求，同时体现了指标设置的先进性。表 19 为进样流量影响验证测试数据。

表 19 进样流量影响验证测试数据

序号	仪器名称	验证结果 (%)				指标符合性
		苯	甲苯	二甲苯		
1	仪器 A	苯	-1.41%	-2.21%	-0.89%	1 台超出
		甲苯	-	-	-	-

		二甲苯	-	-	-	-
2	仪器 B	苯	-1.79%			符合
		甲苯	-1.84%			符合
		二甲苯	-1.49%			符合
3	仪器 C	苯	-0.87%	1.05%	-0.26%	符合
		甲苯	-0.67%	0.31%	0.22%	符合
		二甲苯	1.16%	-0.35%	1.80%	符合
4	仪器 D	苯	-3.1%	-1.5%	1.9%	1 台超出
		甲苯	1.3%	-2.5%	-1.0%	1 台超出
		二甲苯	0.2%	0.5%	-0.7%	符合
5	仪器 E	苯	1.6%			符合
		甲苯	1.5%			符合
		二甲苯	1.7%			符合

5.3.10 供电电压变化的影响

实验室的建立使得检测系统受电压的影响成为可能。

英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous, particulates and flow-rate monitoring systems, UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.17 检测系统在标称电压的-15%到+10%的范围内变化时, 系统受电压变化的影响。

本标准针对我国具体情况规定测试电压分别为 198VAC 与 242VAC, 检测电压高于和低于 220 V 电压时的各次电压影响。

此指标要求参照英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous, particulates and flow-rate monitoring systems, UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.16 CEMS 产品认证指标要求为 $\pm 2.0\%$ F.S.。

选取了 4 个型号 12 台设备进行了验证测试, 二甲苯 2 台超出, 苯、甲苯没有超出, 认为该指标设置较合理, 大多数仪器能满足标准要求, 同时体现了指标设置的先进性。表 20 为电压变化影响验证测试数据。

表 20 电压变化影响验证测试数据

序号	仪器名称	验证结果 (%)				指标符合性
1	仪器 A	苯	0.11%	-0.29%	0.11%	符合
		甲苯	-	-	-	-
		二甲苯	-	-	-	-
2	仪器 B	苯	0.21%	0.22%	-0.31%	符合
		甲苯	-0.23%	-0.42%	0.40%	符合
		二甲苯	0.48%	-0.41%	-0.46%	符合
3	仪器 C	苯	0.11%	-0.29%	0.11%	符合
		甲苯	-	-	-	-
		二甲苯	-	-	-	-

4	仪器 D	苯	1.2%	1.11%	1.21%	符合
		甲苯	1.1%	-0.96%	1.8%	符合
		二甲苯	2.1%	-1.96%	2.1%	2 台超出

5.3.11 平行性

平行性是判断一个企业生产的同类仪器测量同一样品测量结果数据一致性的重要指标，平行性技术要求的检测需要安装至少 3 台（套）仪器。从我国环境管理的角度而言，为便于同类系统间数据的可比性，确实有必要设置此平行性性能指标。但在一个现场安装 2 台（套）或 3 台（套）仪器，并尽量保证检测条件的一致性是很难的。因此，考虑质量控制的要求，我们只在实验室增加此检测指标。根据我国目前现实的情况，在实验室安装 3 台（套）仪器以进行平行性性能指标检测。

平行性检测时分别用浓度为（20%~30%）满量程值、（40%~60%）满量程值、（70%~80%）满量程值 3 种标准气体检测 3 套系统测试结果的相对标准偏差。指标的检测方法和计算方法参照《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013），指标设置为 20%。

对 5 个型号 15 台设备进行了平行性指标验证测试，没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 21 为平行性验证测试数据。

表 21 平行性验证测试数据

序号	仪器名称	验证结果（%）		指标符合性
1	仪器 A	苯	4.09%	符合
		甲苯	-	-
		二甲苯	-	-
2	仪器 B	苯	1.78%	符合
		甲苯	1.40%	符合
		二甲苯	0.71%	符合
3	仪器 C	苯	2.95%	符合
		甲苯	3.19%	符合
		二甲苯	2.42%	符合
4	仪器 D	苯	2.12%	符合
		甲苯	3.22%	符合
		二甲苯	2.44%	符合
5	仪器 E	苯	3.2%	符合
		甲苯	-	-
		二甲苯	-	-

5.4 性能指标和检测方法-污染源排放现场检测

5.4.1 24 h 漂移

现场检测期间 24 h 零点和量程漂移应不超过±3%满量程,指标设置与实验室指标一致。

5.4.2 分析周期

现场分析周期指标定为 30 min,指标设置与实验室指标一致。

5.4.3 准确度

准确度指参比方法与系统同步测定废气中 VOCs 组分浓度,取同时间区间的测定结果组成若干数据对,数据对之差的平均值的绝对值与置信系数之和与参比方法测定数据的平均值之比。

根据对 VOCs 各行业排放标准的梳理,除了对苯系物(苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯)有总量控制要求,还对苯单独提出控制要求,为响应排放标准,同时参考美国 EPA PS 8 中规定相对准确度≤20%或 10%排放限值(取大者),考虑现场比对的不可预知性,本作业指导书准确度设为:

当参比方法测量苯的体积浓度平均值:

a) <1 mg/m³ 时,待测组分与参比方法测量结果平均值绝对误差的绝对值: ≤0.4 mg/m³;

b) ≥1 mg/m³ ~ <4 mg/m³ 时,相对误差≤40%;

c) ≥4 mg/m³ 时,待测组分与参比方法测量结果的相对准确度: ≤35%。

当参比方法测量苯系物的体积浓度平均值:

d) <10 mg/m³ 时,待测组分与参比方法测量结果平均值绝对误差的绝对值: ≤4 mg/m³;

e) ≥10 mg/m³ ~ <40 mg/m³ 时,相对误差≤40%;

f) ≥40 mg/m³ 时,待测组分与参比方法测量结果的相对准确度: ≤35%。

验证测试在现场一汽车喷涂车间尾气收集 RTO 后排放废气水平烟道处开展,当测量对象二甲苯,当浓度<1 mg/m³时,在线 GC 与手工组成 4 个数据对,均符合指标要求(≤0.4 mg/m³);当浓度在≥1 mg/m³~<4 mg/m³时,在线 GC 与手工组成 2 个数据对,1 组超出(41.8%),1 组符合(≤40%);≥4 mg/m³时,在线 GC 与手工组成 3 个数据对,均符合指标要求(≤35%)。

测量对象苯系物,在线 GC 未定性出乙苯,定性定量出了二甲苯和三甲苯,手工定性定量出了乙苯,二甲苯和三甲苯,分别算术加和得到苯系物浓度。当苯系物浓度<10 mg/m³时,在线 GC 与手工组成 6 个数据对,均符合指标要求(≤0.4 mg/m³);当浓度在≥10 mg/m³~<40 mg/m³时,在线 GC 与手工组成 3 个数据对,均符合指标(≤40%)。

以便携气相色谱仪器为参比方法,与在线 B 做比对。把二甲苯和三甲苯算术加和得到苯系物,当苯系物浓度<10 mg/m³时,在线 B 与便携 G 组成 6 个数据对,2 个数据对超出指标要求;当浓度在≥10 mg/m³~<40 mg/m³时,在线 B 与便携 G 组成 3 个数据对,1 个数据对超出指标要求。

综合认为本项指标设置基本科学合理，大多数仪器能满足该项指标要求，同时体现了指标设置的先进性。表 22~24 为准确度验证测试数据。

表 22 准确度验证测试数据 1

时间	二甲苯 (mg/m ³)		比对结果
	第三方	在线 D	
2017.1.11	1.65	0.96	41.8%
	1.67	1.36	18.5%
2017.1.12	0.87	0.79	0.08
	0.64	0.61	0.03
	0.49	0.52	0.03
	0.69	0.52	0.17
2017.1.13	18.80	23.15	23%
	14.40	16.79	17%
	18.80	18.73	0.4%

表 23 准确度验证测试数据 2

时间	乙苯 (mg/m ³)	二甲苯 (mg/m ³)		三甲苯 (mg/m ³)		苯系物比对结果
	第三方	第三方	在线 D	第三方	在线 D	
2017.1.11	0.27	1.65	0.96	0.85	0.85	0.96
	0.27	1.67	1.36	0.89		1.47
2017.1.12	0.16	0.87	0.79	0.70		0.94
	0.11	0.64	0.61	0.71		0.85
	0.09	0.49	0.52	0.35		0.41
	0.13	0.69	0.52	0.67		0.97
2017.1.13	3.65	18.80	23.15	8.11		24%
	2.69	14.40	16.79	9.34		36%
	3.65	18.80	18.73	6.49		35%

表 24 准确度验证测试数据 3

时间	二甲苯 (mg/m ³)		三甲苯 (mg/m ³)		苯系物比对结果
	便携 G	在线 B	便携 G	在线 B	
2017.1.11	1.37	0.96	2.57	0.85	2.13
	1.73	1.36	2.64	0.83	2.18
	1.40	0.79	4.84	1.04	4.41
2017.1.12	1.57	0.61	4.72	0.78	4.9
	1.23	0.52	3.17	0.29	3.59
	1.22	0.52	3.12	0.86	2.96
2017.1.13	11.42	23.15	9.74	7.57	45%

	13.15	16.79	10.50	8.47	7%
	10.97	18.73	8.00	6.87	35%

5.5 检测流程和适用性检测

检测包括实验室检测和现场检测。实验室检测后，实验室检测通过后才允许进行现场检测。

现场检测包括初检，90 d 运行和复检。系统正常运行 168 h 后进行初检。检测期间不允许进行计划外的维护、检修和调节。系统技术指标初检合格，并连续运行 90 d 以后，开始复检。

5.6 质量保证

质量保证是监测过程的全面质量管理，包含了保证环境监测数据准确可靠的全部活动和措施。本标准质量保证内容主要包括安装的质量保证、检测的质量保证和运行期质量保证 3 个部分。

5.6.1 安装的质量保证

本标准作为固定污染源 VOCs 气相色谱法连续监测系统适用性检测的标准，是对其性能技术要求和检测方法的规定。安装和测定位置的选择依据 HJ 75 规定，参比方法采样位置和采样点的选择依据 GB/T 16157 规定，本标准不再详述，直接引用。

由于 VOCs 排放行业众多且差异性大，很多时候无法明确排放组分，因此在安装之前需要先明确尾气组分，以便选择最合适的色谱条件来搭建系统，因此在这部分推荐了使用 GC-MS 分析仪先定性的表述。

5.6.2 现场检测质量保证

现场检测（初检和复检）质量保证部分，除满足实验室质量保证的要求外，还应考虑以下因素以保证检测的有效性：工况的稳定性；样品采集的有效性。

5.6.3 运行期质量保证

此部分从定期校准、定期维护和定期校验 3 方面做了规定，这些规定都是在调研各仪器制造商产品运维手册的基础上，以及借鉴 HJ 75 中对于常规 CEMS 运行的质量保证措施，提炼而成。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

由于本标准主要用于固定污染源废气 VOCs 连续监测系统仪器设备设计、生产以及检测

等工作，因此验证工作由标准编制单位组织，在总站北京昌平兴寿检测场进行了 6 个型号同原理在线监测设备的实验室验证测试；分别在上海、北京等地组织开展了污染源现场验证测试，分别对实验室检测和现场监测方法进行方法验证。

参与验证的技术人员均为上述具备固定污染源废气连续监测系统仪器设备检验资格证书的相关专家和检验技术人员。

本次标准修订验证的方案：首先，对各型号固定污染源废气 VOCs 连续监测系统按照编制标准中针对仪器功能和使用等提出的具体要求进行试验和检查，检验编制标准的适用性；其次，对各型号固定污染源废气 VOCs 连续监测系统按照编制标准的技术要求和检测方法中的每个性能指标逐一进行相关性能测试，汇总分析测试结果并同编制标准中的技术指标要求进行比较评判，验证编制标准中各性能指标的科学性和合理性。

6.2 方法验证过程

(1) 方法验证的主要过程

本次编制标准的方法验证工作主要由标准编制单位组织集中验证完成，验证过程中在统一的实验条件下使用现有的检测仪器和相关装备，按照标准编制文本中要求的仪器技术指标和检测方法至少进行了 3 台（套）以上的仪器的验证测试，得到了大量的仪器测试基础数据，在此基础上大家共同协商和汇总，形成了《方法验证报告》。

(2) 标准编制验证数据的统计和汇总

本次编制标准针对固定污染源废气 VOCs 气相色谱法连续监测系统的实验室和现场检测指标。标验证测试数据汇总结果：共验证技术指标 11 项，6 个不同型号国产和进口气相色谱监测设备经过实验室性能测试，在 3 个典型排放现场进行了验证测试，绝大部分测试结果符合标准中的技术指标要求。

(3) 《方法验证报告》见附件 1。

7 参考文献

- [1] Environmental Protection Agency. Performance specifications for volatile organic compound continuous emission monitoring systems in stationary sources. 40 CFR PART 60 PS 8[S/OL]. America: Environmental Protection Agency, 2020
- [2] Environmental Protection Agency. Specifications and Test Procedures for Total Hydrocarbon Continuous Monitoring Systems in Stationary Sources. 40 CFR PART 60 PS 8A[S/OL]. America: Environmental Protection Agency, 2017
- [3] Environmental Protection Agency. Specifications and test procedures for gas chromatographic continuous emission monitoring systems in stationary sources. 40 CFR PART 60 PS 9[S/OL]. America: Environmental Protection Agency, 2020
- [4] Environmental Protection Agency. Performance specification for extractive FTIR continuous emissions monitor systems in stationary sources 40 CFR PART 60 PS 15[S/OL]. America: Environmental Protection Agency, 2019
- [5] Environmental Protection Agency. Quality Assurance Handbook for Air Pollution

- Measurement Systems. EPA-454/B-08-003[S/OL]. **America:** Ambient Air Quality Monitoring Program. ,Volume II, 2008
- [6] German Institute for Standardization. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases Continuous flame ionisation detector method. DIN EN 12619:1999[S/OL]. **Germany:** German Institute for Standardization, 1999
- [7] German Institute for Standardization. Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources. DIN EN 15267-3:2008[S/OL]. **Germany:** German Institute for Standardization, 2008
- [8] 行政院环境保护署. 公私场所固定污染源挥发性有机物监测设施性能规范参考原则 [S/OL].我国台湾地区:行政院环境保护署, 2014
- [9] **北京市环境保护局.** 北京市大气污染物综合排放标准. DB11/501-2007[S/OL]. **北京:**北京市环境保护局, 2007
- [10] 四川省环境保护厅. 四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准. DB51/2377-2017[S/OL]. **四川:** 四川省环境保护厅, 2017

附件 1:

方法验证报告

方法名称: 固定污染源废气挥发性有机物气相色谱法连续监测系统技术要求及检测方法

项目主编单位: 中国环境监测总站

验证单位: 中国环境监测总站 上海市环境监测中心

项目负责人及职称: 周刚 高级工程师

通讯地址: 北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙

联系电话: 010-84943050

报告编制人及职称: 周刚 高级工程师

报告日期: 2017 年 12 月 31 日

1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	工作单位
周刚	男	35	高级工程师	环境监测	10	中国环境监测总站
王强	男	40	正高级工程师	环境监测	15	中国环境监测总站
梁宵	男	38	高级工程师	环境监测	11	中国环境监测总站
李铭煊	男	35	高级工程师	环境监测	10	中国环境监测总站
迟颖	女	46	高级工程师	环境监测	10	中国环境监测总站
钟琪	男	31	工程师	环境监测	10	中国环境监测总站
张杨	男	32	工程师	环境监测	8	中国环境监测总站
杨凯	男	46	研究员	环境监测	18	中国环境监测总站
赵金宝	男	30	工程师	环境监测	6	中国环境监测总站
孙毅	男	38	正高级工程师	环境监测	13	上海市环境监测中心
裴冰	男	37	高级工程师	环境监测	12	上海市环境监测中心
邓继	男	31	工程师	环境监测	10	上海市环境监测中心
郜武	男	42	高级工程师	环境监测	21	北京雪迪龙科技股份有限公司
张倩暄	女	32	高级工程师	环境监测	5	北京雪迪龙科技股份有限公司
冯倩	女	35	工程师	环境监测	10	北京雪迪龙科技股份有限公司
王巍	女	28	工程师	环境监测	4	北京雪迪龙科技股份有限公司
朱伟	男	33	工程师	环境监测	10	北京雪迪龙科技股份有限公司
刘立鹏	男	36	高级工程师	环境监测	12	聚光科技(杭州)股份有限公司
齐宇	男	34	工程师	环境监测	10	聚光科技(杭州)股份有限公司
李天麟	男	34	工程师	环境监测	10	杭州谱育科技发展有限公司
高新岗	男	49	高级工程师	环境监测	28	青岛佳明测控科技股份有限公司
杜法禹	男	30	工程师	环境监测	4	青岛佳明测控科技股份有限公司
刘德华	男	34	工程师	环境监测	9	力合科技(湖南)股份有限公司
王本腊	男	32	工程师	环境监测	7	力合科技(湖南)股份有限公司

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	工作单位
张磊	男	49	高级工程师	环境监测	17	上海宝英光电科技有限公司
周贤	男	35	工程师	环境监测	11	上海宝英光电科技有限公司
井传发	男	52	高级工程师	环境监测	27	武汉天虹环保产业股份有限公司
任利兵	男	36	工程师	环境监测	4	武汉天虹环保产业股份有限公司
潘龙	男	27	工程师	环境监测	3	武汉天虹环保产业股份有限公司
张译仪	女	53	工程师	环境监测	32	ABB(中国)有限公司
曾鹏	男	36	工程师	环境监测	11	ABB(中国)有限公司
邓娟	女	51	高级工程师	环境监测	31	ABB(中国)有限公司
林家春	男	47	工程师	环境监测	25	ABB(中国)有限公司
向明	男	43	高级工程师	环境监测	20	东亚 DKK 株式会社
关博宇	男	32	工程师	环境监测	8	东亚 DKK 株式会社
黄文平	男	47	正高级工程师	环境监测	25	安徽皖仪科技股份有限公司
杨杰	男	39	高级工程师	环境监测	17	安徽皖仪科技股份有限公司
阎杰	男	35	高级工程师	环境监测	7	安徽皖仪科技股份有限公司
姬红波	男	38	工程师	环境监测	15	北京万维盈创科技发展有限公司
刘少轻	女	35	工程师	环境监测	10	北京万维盈创科技发展有限公司
于成龙	男	27	工程师	环境监测	4	天津七一二通信广播股份有限公司
王长峰	男	35	工程师	环境监测	12	天津七一二通信广播股份有限公司

2 验证数据结果

(1) 方法验证的主要过程

本次编制标准的方法验证工作主要由标准编制单位组织集中验证完成,验证过程中在统一的实验条件下使用现有的检测仪器和相关装备,按照标准编制文本中要求的仪器技术指标和检测方法至少进行了3台(套)以上的仪器的验证测试,得到了大量的仪器测试基础数据,在此基础上大家共同协商和汇总,形成了《方法验证报告》。

(2) 标准编制验证数据的统计和汇总

本次编制标准针对固定污染源废气 VOCs 气相色谱法连续监测系统的实验室和现场检测指标。标验证测试数据汇总结果：共验证技术指标 11 项，6 个不同型号国产和进口气相色谱监测设备经过实验室性能测试，在 3 个典型排放现场进行了验证测试，绝大部分测试结果符合标准中的技术指标要求。

数据分两部分列出：2.1 实验室指标测试结果和 2.2 现场比对测试结果。

2.1 实验室指标测试结果

附表 2-1 气相色谱分析仪实验室指标验证数据汇总

指标名称	本标准指标		验证结果					备注	
			仪器 A-1	仪器 A-2	仪器 A-3	仪器 B-1	仪器 B-2		仪器 B-3
分析周期	≤30 min		12	12	12	6.95	6.95	6.95	
检出限	苯	0.07 μmol/mol	0.05			0.05			
	甲苯	0.3 μmol/mol	0.07			0.05			
	二甲苯（邻）	0.5 μmol/mol	0.06			0.1			
	二甲苯（间）	0.5 μmol/mol	0.04			0.1			
	二甲苯（对）	0.5 μmol/mol	0.09			0.1			
定性测量重复性	苯	≤3%	0.31%	0.22%	0.58%	0.23%	0.23%	0.23%	
	甲苯		0.47%	0.48%	0.31%	0.16%	0.16%	0.16%	
	二甲苯（邻）		0.39%	0.29%	0.54%	0.11%	0.11%	0.11%	
	二甲苯（间）		0.38%	0.28%	0.46%	0.12%	0.12%	0.12%	
	二甲苯（对）		0.38%	0.28%	0.46%	0.12%	0.12%	0.12%	
定量测量重复性	苯	≤15%	0.51%	0.72%	0.29%	0.16%	0.57%	1.01%	
	甲苯		0.51%	0.51%	0.57%	0.68%	0.32%	0.63%	
	二甲苯（邻）		0.74%	1.33%	0.69%	0.19%	0.16%	0.27%	
	二甲苯（间）		0.84%	0.89%	0.98%	0.54%	0.61%	0.66%	
	二甲苯（对）		0.84%	0.89%	0.98%	0.54%	0.61%	0.66%	
线性误差（20%）	苯	±2%F.S.	-0.32%	-0.92%	-1.12%	-1.82%	-1.17%	-1.36%	
	甲苯					-1.67%	-1.29%	-1.43%	
	二甲苯（邻）					-1.30%	-1.09%	-1.09%	

	二甲苯（间）					-1.29%	-1.70%	-1.58%	
	二甲苯（对）					-1.29%	-1.70%	-1.58%	
线性误差（40%）	苯	±2%F.S.	-1.29%	-2.13%	-0.63%	-1.39%	-1.27%	-1.38%	1 台超出
	甲苯					-1.30%	-1.38%	-1.45%	
	二甲苯（邻）					-0.71%	-0.52%	-0.62%	
	二甲苯（间）					-0.39%	-0.90%	-0.78%	
	二甲苯（对）					-0.39%	-0.90%	-0.78%	
线性误差（60%）	苯	±2%F.S.	-3.02%	-3.30%	-3.10%	-1.20%	-1.60%	-1.68%	3 台超出
	甲苯					-1.53%	-1.37%	-1.37%	
	二甲苯（邻）					-0.78%	-0.99%	-0.62%	
	二甲苯（间）					-0.73%	-0.72%	-0.70%	
	二甲苯（对）					-0.73%	-0.72%	-0.70%	
线性误差（80%）	苯	±2%F.S.	-2.90%	-2.90%	-1.67%	0.13%	0.71%	-0.82%	2 台超出
	甲苯					0.21%	0.41%	-0.59%	
	二甲苯（邻）					0.93%	0.40%	-0.35%	
	二甲苯（间）					1.47%	0.87%	-0.83%	
	二甲苯（对）					1.47%	0.87%	-0.83%	
24 h 零点漂移	苯	±3%F.S.				-0.11%			
	甲苯					-0.12%			
	二甲苯（邻）					0.19%			
	二甲苯（间）					-0.14%			
	二甲苯（对）					-0.14%			
24 h 量程漂移	苯	±3%F.S.	0.53%	0.50%	0.99%	-1.49%			
	甲苯					-0.67%			
	二甲苯（邻）					-0.62%			

	二甲苯（间）					0.86%			
	二甲苯（对）					0.86%			
环境温度影响	苯	±5%F.S.	-1.34%	-0.14%	0.16%	-0.88%	-0.99%	-0.76%	
	甲苯					-0.84%	-0.98%	-1.23%	
	二甲苯（邻）					-0.69%	-0.89%	-0.84%	
	二甲苯（间）					-0.82%	-1.28%	-1.14%	
	二甲苯（对）					-0.82%	-1.28%	-1.14%	
进样流量影响	苯	±2%F.S.	-1.41%	-2.21%	-0.89%	-1.79%			1 台超出
	甲苯					-1.84%			
	二甲苯（邻）					-1.49%			
	二甲苯（间）					-1.86%			
	二甲苯（对）					-1.86%			
供电电压影响	苯	±2%F.S.	0.11%	-0.29%	0.11%	0.21%	0.22%	-0.31%	
	甲苯					-0.23%	-0.42%	0.40%	
	二甲苯（邻）					0.48%	-0.41%	-0.46%	
	二甲苯（间）					-0.39%	-0.47%	0.34%	
	二甲苯（对）					-0.39%	-0.47%	0.34%	
平行性	苯	≤20%	4.09%			1.78%			
	甲苯					1.40%			
	二甲苯（邻）					0.71%			
	二甲苯（间）					1.64%			
	二甲苯（对）					1.64%			

附表 2-1 气相色谱分析仪实验室指标验证数据汇总（续表一）

指标名称	本标准指标		验证结果					备注	
			仪器 C-1	仪器 C-2	仪器 C-3	仪器 D-1	仪器 D-2		仪器 D-3
分析周期	≤30 min		11.51	10.96	12.19	5	5	5	
检出限	苯	0.07 μmol/mol	0.06	0.06	0.06	0.4			1 台超出
	甲苯	0.3 μmol/mol	0.07	0.07	0.07	0.6			1 台超出
	二甲苯（邻）	0.5 μmol/mol	0.11	0.09	0.11	1.0			1 台超出
	二甲苯（间）	0.5 μmol/mol	0.11	0.09	0.11				
	二甲苯（对）	0.5 μmol/mol	0.11	0.09	0.11				
定性测量重复性	苯	≤3%	0.03%	0.19%	0.06%	0.03%	0.18%	0.28%	
	甲苯		0.03%	0.11%	0.06%	0.05%	0.16%	0.27%	
	二甲苯（邻）		0.01%	0.07%	0.09%	0.06%	0.15%	0.16%	
	二甲苯（间）		0.03%	0.07%	0.07%				
	二甲苯（对）		0.03%	0.05%	0.07%				
定量测量重复性	苯	≤15%	1.46%	0.28%	0.54%	0.16%	1.06%	1.06%	
	甲苯		1.88%	0.96%	0.83%	0.22%	1.02%	0.57%	
	二甲苯（邻）		1.74%	1.21%	1.29%	0.41%	1.06%	0.37%	
	二甲苯（间）		1.63%	1.42%	0.94%				
	二甲苯（对）		1.63%	0.83%	0.95%				
线性误差（20%）	苯	±2%F.S.	1.5%			0.6%	0.6%	0.6%	
	甲苯		1.12%			0.1%	0.2%	0.2%	
	二甲苯（邻）		1.01%			0.4%	0.1%	0.1%	
	二甲苯（间）		1.09%						
	二甲苯（对）		1.01%						

线性误差 (40%)	苯	±2%F.S.	1.11%			2.3%	2.4%	2.5%	3 台超出
	甲苯		1.62%			0.8%	0.2%	0.2%	
	二甲苯 (邻)		0.87%			0.5%	0.5%	0.5%	
	二甲苯 (间)		1.27%						
	二甲苯 (对)		1.43%						
线性误差 (60%)	苯	±2%F.S.	-0.09%			0.3%	0.2%	0.5%	
	甲苯		0.10%			0.4%	0.7%	0.2%	
	二甲苯 (邻)		1.36%			1.6%	1.5%	1.2%	
	二甲苯 (间)		1.42%						
	二甲苯 (对)		0.29%						
线性误差 (80%)	苯	±2%F.S.	0.59%			3.3%	3.4%	3.0%	3 台超出
	甲苯		0.39%			2.2%	1.8%	1.9%	1 台超出
	二甲苯 (邻)		0.31%			0.6%	0.6%	0.6%	
	二甲苯 (间)		0.97%						
	二甲苯 (对)		0.28%						
24 h 零点漂移	苯	±3%F.S.	2.52%	-2.2%	-2.56%	0.3%	1.2%	0.5%	
	甲苯		2.83%	-2.13%	-2.45%	0.7%	1.6%	0.8%	
	二甲苯 (邻)		2.88%	2.28%	2.48%	1.3%	1.2%	1.5%	
	二甲苯 (间)		-2.51%	2.76%	-2.75%				
	二甲苯 (对)		-2.78%	-2.59%	-2.66%				
24 h 量程漂移	苯	±3%F.S.	-1.91%	-2.08%	-2.52%	2.1%	0.6%	0.6%	
	甲苯		2.83%	2.16%	2.26%	2.8%	2.1%	2.4%	
	二甲苯 (邻)		2.01%	-2.66%	-1.76%	3.2%	1.6%	1.3%	1 台超出
	二甲苯 (间)		2.65%	-1.26%	2.29%				
	二甲苯 (对)		2.98%	2.94%	2.76%				

环境温度影响	苯	±5%F.S.				-3.4%	-0.3%	-0.1%	
	甲苯					-2.6%	-1.6%	-1.1%	
	二甲苯（邻）					-2.4%	-0.5%	-0.6%	
	二甲苯（间）								
	二甲苯（对）								
进样流量影响	苯	±2%F.S.	-0.87%	1.05%	-0.26%	-3.1%	-1.5%	1.9%	1 台超出
	甲苯		-0.67%	0.31%	0.22%	1.3%	-2.5%	-1.0%	1 台超出
	二甲苯（邻）		1.16%	-0.35%	1.80%	0.2%	0.5%	-0.7%	
	二甲苯（间）		-0.70%	1.98%	1.71%				
	二甲苯（对）		1.11%	1.55%	1.40%				
供电电压影响	苯	±2%F.S.	0.11%	-0.29%	0.11%	1.2%	1.11%	1.21%	
	甲苯					1.1%	-0.96%	1.8%	
	二甲苯（邻）					2.1%	-1.96%	2.1%	2 台超出
	二甲苯（间）								
	二甲苯（对）								
平行性	苯	≤20%	2.95%			2.12%			
	甲苯		3.19%			3.22%			
	二甲苯（邻）		2.42%			2.44%			
	二甲苯（间）		3.64%						
	二甲苯（对）		2.59%						

附表 2-1 气相色谱分析仪实验室指标验证数据汇总（续表二）

指标名称	本标准指标		验证结果						备注	
			仪器 E-1	仪器 E-2	仪器 E-3	仪器 F-1	仪器 F-2	仪器 F-3		
分析周期	≤30 min		8							
检出限	苯	0.07 μmol/mol	0.02			0.18			1 台超出	
	甲苯	0.3 μmol/mol	0.03			0.19				
	二甲苯（邻）	0.5 μmol/mol	0.03			0.19				
	二甲苯（间）	0.5 μmol/mol								
	二甲苯（对）	0.5 μmol/mol								
定性测量重复性	苯	≤3%	0.6%			0.097%				
	甲苯		0.3%			0.017%				
	二甲苯（邻）		0.14%				0.013%			
	二甲苯（间）						0.015%			
	二甲苯（对）						0.015%			
定量测量重复性	苯	≤15%	1.9%			0.53%				
	甲苯		0.99%			0.17%				
	二甲苯（邻）		1.79%				0.24%			
	二甲苯（间）						0.14%			
	二甲苯（对）						0.14%			
线性误差（20%）	苯	±2%F.S.	0.16%			-1.42%				
	甲苯		0.09%			-0.71%				
	二甲苯（邻）		1.21%							
	二甲苯（间）									
	二甲苯（对）									

线性误差 (40%)	苯	±2%F.S.	0.3%			-1.4%			
	甲苯		0.52%			-0.45%			
	二甲苯 (邻)		0.37%						
	二甲苯 (间)								
	二甲苯 (对)								
线性误差 (60%)	苯	±2%F.S.	1.0%			-1.4%			
	甲苯		0.87%			-0.45%			
	二甲苯 (邻)		0.38%						
	二甲苯 (间)								
	二甲苯 (对)								
线性误差 (80%)	苯	±2%F.S.	1.2%			-1.38%			
	甲苯		0.89%			-1.18%			
	二甲苯 (邻)		0.39%						
	二甲苯 (间)								
	二甲苯 (对)								
24 h 零点漂移	苯	±3%F.S.	0.03%			0.23%			
	甲苯		0.3%			0.28%			
	二甲苯 (邻)		2.0%						
	二甲苯 (间)								
	二甲苯 (对)								
24 h 量程漂移	苯	±3%F.S.	1.1%			0.65%			
	甲苯		0.25%			0.25%			
	二甲苯 (邻)		1.1%						
	二甲苯 (间)								
	二甲苯 (对)								

环境温度影响	苯	±5%F.S.							
	甲苯								
	二甲苯（邻）								
	二甲苯（间）								
	二甲苯（对）								
进样流量影响	苯	±2%F.S.	1.6%						
	甲苯		1.5%						
	二甲苯（邻）		1.7%						
	二甲苯（间）								
	二甲苯（对）								
供电电压影响	苯	±2%F.S.				0.38%			
	甲苯								
	二甲苯（邻）								
	二甲苯（间）								
	二甲苯（对）								
平行性	苯	≤20%	3.2%						
	甲苯								
	二甲苯（邻）								
	二甲苯（间）								
	二甲苯（对）								

附表 2-1 气相色谱分析仪实验室分离度指标验证数据汇总 (续表三)

公司序号	指标要求	环戊烷/异戊烷	2-甲基己烷/2,3-二甲基戊烷	苯乙烯/邻-二甲苯
公司 1-1	>1.0	5.27	1.10	2.67
公司 1-2	>1.0	4.37	1.34	2.65
公司 2-1	>1.0	5.13	1.13	2.34
公司 2-2	>1.0	4.46	1.31	2.73
公司 3-1	>1.0	1.08	2.35	1.02
公司 4-1	>1.0	1.61	1.74	1.54
公司 4-2	>1.0	1.70	1.68	1.32
公司 5-1	>1.0	3.23	1.26	2.03
公司 5-2	>1.0	3.62	1.24	2.10

2.2 固定污染源 VOCs 现场比对测试数据汇总

在汽车喷涂车间尾气收集 RTO 后排放废气水平烟道处开展比对, 使用手工方法与在线气相色谱法 VOCs 连续监测系统进行比对, 参比采样方法为 HJ 732-2014 气袋采样, 分析方法为美国 EPA method TO-14 气相色谱法分析。时间: 2017 年 1 月 11 日~1 月 13 日, 二甲苯浓度单位: mg/m^3 。

测量对象二甲苯, 当浓度 $<1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 在线 B 与手工组成 4 个数据对, 均符合指标要求 ($\leq 0.4 \text{ mg}/\text{m}^3$); 当浓度在 $\geq 1 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim <4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 在线 B 与手工组成 2 个数据对, 1 组超出 (41.8%), 1 组符合 ($\leq 40\%$); $\geq 4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 在线 B 与手工组成 3 个数据对, 均符合指标要求 ($\leq 35\%$)。

测量对象苯系物, 在线 B 未定性出乙苯, 定性定量出了二甲苯和三甲苯, 手工定性定量出了乙苯, 二甲苯和三甲苯, 分别算术加和得到苯系物浓度。当苯系物浓度 $<10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 在线 B 与手工组成 6 个数据对, 均符合指标要求 ($\leq 4 \text{ mg}/\text{m}^3$); 当浓度在 $\geq 10 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim <40 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 在线 D 与手工组成 3 个数据对, 均符合指标 ($\leq 40\%$)。

以便携气相色谱仪器为参比方法, 与在线 B 做比对。把二甲苯和三甲苯算术加和得到苯系物, 当苯系物浓度 $<10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 在线 B 与便携 G 组成 6 个数据对, 2 个数据对超出指标要求; 当浓度在 $\geq 10 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim <40 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 在线 B 与便携 G 组成 3 个数据对, 1 个数据对超出指标要求。

附表 2-2 现场比对参比方法和在线数据

时间	样品编号	二甲苯		比对结果
		第三方	在线 D	
2017.1.11	Y1-1	0.73	/	
	Y1-2	0.90	/	
	Y1-3	0.97	/	
	Y1-4	1.65	/	

	Y1-5	1.15	/	
	Y1-6	2.00	/	
	Y1-7	1.65	0.96	41.8%
	Y1-8	1.54	/	
	Y1-9	1.37	/	
	Y1-10	1.52	/	
	Y1-11	1.67	1.36	18.5%
	Y1-12	2.11	/	
2017.1.12	Y1-13	0.84	/	
	Y1-14	0.89	/	
	Y1-15	1.22	/	
	Y1-16	0.87	/	
	Y1-17	0.69	/	
	Y1-18	0.87	0.79	0.08
	Y1-19	0.76	/	
	Y1-20	0.64	0.61	0.03
	Y1-21	0.54	/	
	Y1-22	0.47	/	
	Y1-23	0.49	0.52	0.03
	Y1-24	0.69	0.52	0.17
2017.1.13	Y1-25	1.82	/	
	Y1-26	16.84	/	
	Y1-27	13.22	/	
	Y1-28	14.31	/	
	Y1-29	6.03	/	
	Y1-30	9.46	/	
	Y1-31	5.95	/	
	Y1-32	7.13	/	
	Y1-33	9.32	/	
	Y1-34	8.75	/	
	Y1-35	10.38	/	
	Y1-36	18.80	23.15	23%
	Y1-37	15.66	/	
	Y1-38	12.12	/	
	Y1-39	19.64	/	
	Y1-40	11.39	/	
	Y1-41	13.89	/	
	Y1-42	14.40	16.79	17%
	Y1-43	19.08	/	
	Y1-44	12.26	/	
	Y1-45	13.27	/	
	Y1-46	18.80	18.73	0.4%

附表 2-2 现场比对参比方法和在线数据（续表一）

时间	样品 编号	乙苯	二甲苯		三甲苯		苯系物比对结果
		第三方	第三方	在线 D	第三方	在线 D	
2017.1.11	Y1-1	0.14	0.73		0.37		
	Y1-2	0.23	0.90		0.57		
	Y1-3	0.25	0.97		0.66		
	Y1-4	0.30	1.65		0.92		
	Y1-5	0.19	1.15		0.66		
	Y1-6	0.38	2.00		0.98		
	Y1-7	0.27	1.65	0.96	0.85	0.85	0.96
	Y1-8	0.27	1.54		0.81		
	Y1-9	0.23	1.37		0.78		
	Y1-10	0.27	1.52		0.87		
	Y1-11	0.27	1.67	1.36	0.89		1.47
	Y1-12	0.36	2.11		1.14		
2017.1.12	Y1-13	0.15	0.84		0.97		
	Y1-14	0.15	0.89		1.00		
	Y1-15	0.21	1.22		0.82		
	Y1-16	0.16	0.87		0.86		
	Y1-17	0.12	0.69		0.63		
	Y1-18	0.16	0.87	0.79	0.70		0.94
	Y1-19	0.13	0.76		0.78		
	Y1-20	0.11	0.64	0.61	0.71		0.85
	Y1-21	0.11	0.54		0.53		
	Y1-22	0.09	0.47		0.48		
	Y1-23	0.09	0.49	0.52	0.35		0.41
	Y1-24	0.13	0.69	0.52	0.67		0.97
2017.1.13	Y1-25	0.36	1.82		0.57		
	Y1-26	3.09	16.84		13.09		
	Y1-27	2.44	13.22		7.39		
	Y1-28	2.58	14.31		7.66		
	Y1-29	1.12	6.03		8.73		
	Y1-30	1.60	9.46		8.38		
	Y1-31	1.12	5.95		5.80		
	Y1-32	1.29	7.13		4.29		
	Y1-33	1.80	9.32		7.21		
	Y1-34	1.68	8.75		8.38		
	Y1-35	1.85	10.38		13.36		
	Y1-36	3.65	18.80	23.15	8.11		24%
	Y1-37	2.81	15.66		17.82		
	Y1-38	2.10	12.12		6.47		
	Y1-39	3.65	19.64		19.98		

时间	样品编号	乙苯	二甲苯		三甲苯		苯系物比对结果
		第三方	第三方	在线 D	第三方	在线 D	
	Y1-40	2.27	11.39		5.90		
	Y1-41	2.44	13.89		9.07		
	Y1-42	2.69	14.40	16.79	9.34		36%
	Y1-43	2.50	19.08		9.84		
	Y1-44	2.27	12.26		9.22		
	Y1-45	2.47	13.27		10.83		
	Y1-46	3.65	18.80	18.73	6.49		35%

附表 2-2 现场比对参比方法和在线数据（续表二）

时间	样品编号	二甲苯		三甲苯		苯系物比对结果
		便携 G	在线 B	便携 G	在线 B	
2017.1.11	Y1-7	1.37	0.96	2.57	0.85	2.13
	Y1-11	1.73	1.36	2.64	0.83	2.18
	Y1-18	1.40	0.79	4.84	1.04	4.41
2017.1.12	Y1-20	1.57	0.61	4.72	0.78	4.9
	Y1-23	1.23	0.52	3.17	0.29	3.59
	Y1-24	1.22	0.52	3.12	0.86	2.96
2017.1.13	Y1-36	11.42	23.15	9.74	7.57	45%
	Y1-42	13.15	16.79	10.50	8.47	7%
	Y1-46	10.97	18.73	8.00	6.87	35%