

**《固定污染源废气 挥发性有机物的采样
气袋法（修订HJ 732-2014）》
（征求意见稿）
编制说明**

《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》标准编制组

二〇二四年八月

项目名称：固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

项目统一编号：2020-27

项目承担单位：上海市环境监测中心、中国环境监测总站、江苏省南京环境监测中心

编制组主要成员：王向明、裴冰、宋钊、周守毅、吴迺名、敬红、秦承华、刘通浩、谢馨、许磊

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管理负责人：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 标准修订的必要性分析..... | 6 |
| 2.1 挥发性有机物的环境危害..... | 6 |
| 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要..... | 10 |
| 2.3 现行标准的实施情况和存在问题..... | 19 |
| 3 国内外相关分析方法研究..... | 20 |
| 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究..... | 20 |
| 3.2 国内相关采样方法研究..... | 24 |
| 3.3 文献资料研究..... | 28 |
| 4 标准修订的基本原则和标准适用范围..... | 30 |
| 4.1 标准修订的基本原则..... | 30 |
| 4.2 标准修订的技术路线..... | 30 |
| 5 方法研究报告..... | 33 |
| 5.1 方法研究目标..... | 33 |
| 5.2 方法原理..... | 35 |
| 5.3 试剂和材料..... | 36 |
| 5.4 仪器和设备..... | 36 |
| 5.5 采样..... | 38 |
| 5.6 样品保存和分析前准备..... | 41 |
| 5.7 质量保证和质量控制..... | 41 |
| 5.8 注意事项..... | 42 |
| 5.9 标准修订对比分析..... | 42 |
| 6 方法条件试验研究..... | 44 |
| 6.1 气袋的条件试验..... | 44 |
| 6.2 聚四氟乙烯材质采样管的加热释放试验..... | 70 |
| 7 方法比对..... | 71 |
| 7.1 方法比对方案..... | 71 |
| 7.2 方法比对过程及结论..... | 72 |
| 8 方法验证..... | 82 |
| 8.1 方法验证方案..... | 82 |
| 8.2 方法验证过程及结论..... | 84 |
| 9 与开题报告的差异说明..... | 89 |
| 10 标准实施建议..... | 89 |
| 11 参考文献..... | 90 |
| 附件 1: | 93 |

《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法 (修订 HJ 732-2014)》(征求意见稿)编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据生态环境部《关于开展 2020 年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》(环办法规函〔2020〕320 号),由上海市环境监测中心作为项目承担单位,中国环境监测总站和江苏省南京环境监测中心作为协作单位,共同承担了《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(修订 HJ 732-2014)标准修订任务,项目编号为 2020-27。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

接到标准修订任务后,上海市环境监测中心作为项目承担单位,召集协作单位中国环境监测总站和江苏省南京环境监测中心共 10 位成员成立了标准编制组,与任务下达部门签订了项目任务书和合同,拟定了方法标准制订的基本原则和技术路线,并按照《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规〔2020〕4 号)的要求开展标准修订研究工作。

1.2.2 查询文献资料和开展调查研究

标准编制组分别收集国家和各省市对挥发性有机物管控的法律法规和部门文件,重点是关于固定污染源废气挥发性有机物排放控制的大气污染物排放标准(包括以非甲烷总烃表征的挥发性有机物总量和挥发性特征污染物),以及国内外有关挥发性有机物采样和分析的方法标准及文献资料。通过国家和各省市对挥发性有机物管控的相关政策要求、排放标准和方法标准的比较分析,找出当前固定污染源废气挥发性有机物监测技术体系中存在的疑点或难点问题,并确认本标准与排放标准和其他挥发性有机物监测方法标准之间的相互关系。

标准编制组选择了有行业代表性的系统内省市级生态环境监测机构和部分第三方环境监测机构,以问卷调查形式调研《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)发布至今在生态环境监测行业内的使用情况,重点了解在生态环境监测行业内在用气袋品牌和规格、气袋及配件材质的市场供应情况,国内外有关真空采样箱、冷凝(除湿)装置、动态稀释装置等气体采集和前处理技术的最新研发进展,以及在实际工作中使用气袋采集固定污染源废气存在的问题,例如针对高温高湿废气,气袋法现场采样的应用局限性、气袋样品保存时限、气袋使用过程中的质量保证和质量控制等问题,以及其他合理化建议。

1.2.3 开题论证

2021年5月8日,生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准修订的开题论证会。专家组

听取了标准编制组对标准草案和开题论证报告的内容介绍，经质询、讨论，专家组通过本标准的开题论证，提出以下修改意见和建议：

根据标准特点，采取适合的验证方法，开展适当数量的实验室间验证，确认不同采样方式的可行性和可比性；

根据目标物的种类开展延长样品保存时间的研究，增加标准方法的可操作性和适用性；

建议根据HJ 565-2010完善开题论证报告与标准草案。

1.2.4 专家研讨会

2021年12月17日和2023年6月26日，标准编制组先后组织了2次专家研讨会。第一次研讨会主要讨论了标准编制组已开展的方法比对试验进展和比对试验初步结论，探讨了需要补充开展的方法比对试验要求和注意事项。第二次研讨会主要讨论了方法验证方案的场景设计。2次研讨会的专家意见汇总如下：

1. 针对标准文本

①进一步完善方法适用范围，包括确定冷凝（除湿）法对于水溶性较强的VOCs组分和非甲烷总烃的适用性；

②完善冷凝（除湿）法和稀释法的选用说明，即明确不同预处理方法的适用范围；

③细化运输空白和现场空白的说明；

④规范标准章节名称和文字表述，将稀释采样法从附录调整到正文中。

2. 针对编制说明

①在后续气袋保存回收率试验中减少气体种类，提高气体浓度，以体现固定污染源废气的排放特点；补充典型工艺废气样品的保存试验结果；

②针对国内目前使用普及率较高的气袋材质（如聚氟乙烯，PVF）补充开展条件试验；

③考虑采样条件对固定污染源废气VOCs物种和浓度的影响，量化采样设备的技术参数；

④完善编制说明与开题报告差异内容的技术支撑数据；

⑤根据已完成的方法比对验证数据，补充说明稀释法应用中可能存在的对实际结果的影响；

⑥建议增加气袋保存回收率的质控合格范围；

⑦对有代表性的VOCs组分和非甲烷总烃开展方法比对试验和方法验证，尽可能开展不同行业典型固定污染源废气挥发性有机物的比对试验；

⑧同意标准编制组设计的3个场景，分别开展低、中、高三个浓度水平的非甲烷总烃和VOCs组分的方法验证。

1.2.5 历次会议意见的落实情况

1. 开题论证会意见的落实情况

①标准编制组基于全面、完整和可行的原则，根据标准修订技术路线制定方法比对和方法验证的试验方案，并组织召开2次专家研讨会加以论证。

②通过优化样品保存回收率测定方法，重新测定了10种有代表性VOCs组分和57种VOCs组分在4种材质气袋中保存24h、48h和72h的回收率，最终确认VOCs组分在不同材质气袋中的保存时间以48h为宜。

2. 2次专家研讨会意见的落实情况

①开展瞬时+冷凝（除湿）直接采样法对于水溶性较强的 VOCs 组分浓度的影响试验，确认了在本标准研究目标范围内，冷凝（除湿）法不适用于含有丙烯醛、丙酮、异丙醇、1,4-二噁烷、四氢呋喃、2-丁酮等水溶性较强的 VOCs 组分的高湿气体样品采集。

②在标准文本中增加了附录 B，明确了冷凝（除湿）法和稀释法等不同原理采样方式与不同废气排放特征的对应选择路径。

③在标准正文 6.5 “空白样品制备”中细化了运输空白制备要求。

④在标准正文中按照“直接采样法采样系统”和“稀释采样法采样系统”分别描述采样设备的技术性能要求和现场采样操作步骤，对采样设备的主要技术参数提出明确的量化规定。

⑤根据专家意见，重新配制了含有 10 种有代表性 VOCs 组分标准气体并适当提高气体浓度，同时增加聚氟乙烯（PVF）材质气袋作为研究对象，补充开展气袋采样法的相关条件试验；在某家具制造厂喷涂工序废气排口（活性炭吸附工艺）开展了废气实际样品中 VOCs 组分和非甲烷总烃的保存回收率试验，确认本标准对于含有 VOCs 组分的废气样品在采样后 48 h 内完成样品分析的可行性。

⑥以 10 种 VOCs 组分混合标准气体配制不同水分含量（绝对湿度）的模拟含湿气体，开展连续+冷凝（除湿）采样法、瞬时+冷凝（除湿）采样法和稀释采样法对于非甲烷总烃和 VOCs 组分的可行性试验。基于现有真空负压系统采样装置的市场供应情况，进一步论证在高湿废气样品采集和实验室分析中，由于连续+冷凝（除湿）采样法和冷凝液定量分析等技术要求存在诸多难以克服的限制性因素，无法纳入本标准修订内容，同时也确认了瞬时+冷凝（除湿）采样法和稀释采样法的可行性。

⑦通过已开展的气袋保存回收率验证试验，除少数沸点较高的 VOCs 组分的保存回收率试验结果较低外，大多数 VOCs 组分在 48 h 内的气袋保存回收率可达到 70%以上。因此，拟考虑在标准适用范围中增加气袋保存回收率不低于 70%的限制规定，并在征求意见稿的技术审查会上提交专家讨论决定。

⑧以 VOCs 组分和非甲烷总烃为分析对象，在电加热/催化氧化法治理工艺、活性炭吸附工艺、RTO 炉燃烧工艺、加油站油气回收处理设施等多种典型固定污染源废气排放口，开展实际废气样品中挥发性有机物的方法比对试验。

1.2.6 函审意见的落实情况

2024年3月，标准编制组提交的标准文本和编制说明（征求意见稿）由生态环境监测司组织专家进行技术审查会前函审。标准编制组针对函审意见进行了认真研究和处理。具体为：

1. 标准文本

①“1 适用范围”中，“稳定保存”是形容词，不明确，无量化。处理结果：拟采纳。修改为：适用于本方法的挥发性有机物应满足在方法规定的分析时效内气袋保存回收率不低于70%的要求。

②“4 试剂和材料”中，4.1“其他等效材质”描述不够准确清晰，建议改为“其他材质”。处理结果：拟采纳。4.3.2 除烃空气的要求建议直接引用HJ 38。处理结果：拟原则采纳。参考 HJ 1331、HJ 1332的试剂材料章节，对零点气（除烃空气）的表述均未直接引用HJ 38。本标准

拟与HJ 1331保持一致。改为：总烃质量浓度 $\leq 0.40 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）。

③“5 仪器和设备”中，5.1.2.2 在内径相同的情况下，缩短管线长度等于减少了样品接触的内表面积，可以有效降低吸附。但“短”是形容词，不同人理解不同。考虑实际操作性，建议改为“采样管至气袋采样箱之间的样品传输管线应不大于50 cm”。处理结果：拟采纳，考虑到现场采样条件较为复杂，拟将样品传输管线长度控制要求放在注意事项中。5.1.3.2 采样箱与样品不接触，选用何种材质是厂商的商业行为。处理结果：拟采纳，改为：气袋采样箱应具有足够的机械强度，能够形成不小于15 kPa的负压，宜使用工程塑料或不锈钢材质。5.1.4.1 气液分离装置指除电子制冷设备以外的玻璃材质，并不能排除装填固相除水剂（如高氯酸镁）的玻璃管。但挥发性有机物繁多，采用除水剂可能会存在吸附损失，此处描述有歧义。处理结果：拟采纳。改为：冷凝（除湿）装置可选用不含固相除水剂的玻璃材质气液分离装置或电子制冷设备。

④建议在标准中列出稀释采样法使用设备的性能参数，特别是稀释比等，同时在样品采集小节中明确稀释采样的步骤，便于操作。处理结果：拟采纳。实际上，标准5.2.2已对稀释装置的关键部件（即4个压力计）的作用和性能参数（即压力范围）有明确规定，6.4.3已对稀释法采样操作步骤做了详细描述，8.5提供了稀释比的确定方法和相对误差控制要求。建议对图2的5号和7号压力计材质进行规定，如不锈钢材质。处理结果：拟采纳。

⑤“6.2 采样前准备”中，建议推荐相关便携式测试方法，以初步估算VOCs浓度范围。处理结果：拟采纳。在附录B.1中最后一段补充：必要时可在正式监测前进行预采样或使用便携式监测设备进行初测。

⑥“6.4 采样采集”中，6.4.5 气袋加热至110℃，80%的采样量膨胀已可超过气袋规定体积，内部形成正压；实际采样时，如果有水冷凝至气袋中，加热进样时水汽化，气袋形成的正压更大。过高的压力增加了气袋破裂的风险。处理结果：拟采纳。改为：气体样品采集量宜控制在气袋容量的80%左右。

⑦“6.5 空白样品制备”中，现行有效废气中非甲烷总烃分析方法（HJ 38）中空白样品使用的是除烃空气，本标准是否应保持一致，改成除烃空气？处理结果：拟采纳，删除6.5.1的注。鉴于HJ 38也在修订中，改为：当使用直接采样法时，应根据待测物质性质及相关分析方法的规定……对于增加制备直接采样法的采样系统空白样品的意见，处理结果：拟不采纳。理由：新启用的采样管在充分老化后，通常不会有挥发性物质持续释放，采样系统空白验证试验应在货品验收环节或方法验证时完成。

⑧“7 样品保存和分析前准备”中，气袋内壁有液滴凝结的条件下，样品的保存效率与没有液滴凝结时是否一致？据此，建议规定：若气袋有液滴凝结时，气袋在某一温度条件下加热运输，确定液滴无凝结；或者在冷凝（除湿）装置部分增加湿度显示功能，确保气袋在采样后无液滴凝结现象。处理结果：拟原则采纳。一是补充开展气袋内壁有液滴凝结条件下的样品保存回收率试验，此项试验计划在技术审查会后结合其他征求意见一并开展。二是气袋加热运输在实际工作中缺乏可操作性，运输成本高，并有安全性风险，气袋长时间加热的释放影响不可忽视。三是电子制冷设备可以增加湿度显示功能，但玻璃材质气液分离装置结构简单，无法增加湿度显示功能。现有市场供应且符合要求的气袋外观均可以直接肉眼观察到其内壁是否有液滴凝结现象。7.2 使用的样品加热装置（加热套）可否安装可视装置，否则观察液滴凝结消失不

方便。处理结果：拟采纳，在5.3中补充“加热装置宜具备可视观察孔。”7.3 不同分析方法标准对运输空白的要求不同，此处以分析方法标准要求为宜。处理结果：拟采纳。改为：应在每批样品分析前先分析运输空白，待测物质浓度应符合相关分析方法的规定。

2. 编制说明

①明确采样设备的型号、性能、操作流程等，便于查阅使用。处理结果：拟采纳。在编制说明3.2节表6已列明稀释装置的产品简介，包括品牌、型号和稀释比等指标参数。

②对于实际污染源，由于管道内气体为负压或者正压状态，或者气流不稳定，100:1的稀释比误差将会非常大，建议污染源现场实际稀释比减小至10:1左右，最多不超过25:1。处理结果：拟不采纳。一是根据标准文本附录B，稀释法主要用于高浓度排放情况，当预估的废气浓度较低时，可使用采样后在实验室内的直接采样法。二是本标准的稀释法基于射流和限流孔原理，在满足本标准要求操作的前提下可保持稳定稀释比，误差可控，该方法在固定污染源在线监测（稀释法在线）中已得到广泛应用。三是稀释法的另一个作用是用氮气对样品气体进行稀释预处理，较低的稀释比可能达不到预处理效果。四是本标准提供了动态稀释法采样的技术路径，至于稀释比的具体控制范围，实际上取决于引用本标准的相关分析方法对特定待测物质进行动态稀释法采样和分析的方法验证结果，因此最终由相关分析方法规定具体的稀释比则更为合适。

1.2.7 开展方法比对和方法验证试验

方法比对：以修订标准中新增的冷凝（除湿）直接采样法和稀释采样法2种预处理方法，分别以适当浓度的模拟含湿气体样品和挥发性有机物典型处理工艺的污染源废气样品作为测试对象，使用统一的实验室分析方法，开展与现行标准的方法比对。每个比对试验中，采集至少7组样品，以配对样品的 t 检验法进行显著性差异评价。此外，有条件时开展修订标准与NMHC-CEMS方法的比对，以HJ 1286-2023规定的正确度进行评价。

方法验证：选择有现行标准应用经验的6家验证实验室，配制不同水分含量和不同浓度水平的模拟含湿气体作为方法验证样品，同时选择不同品牌的冷凝（除湿）和稀释采样设备，分别开展冷凝（除湿）直接采样法和稀释采样法的方法验证试验，分析指标为非甲烷总烃和VOCs组分，参考HJ 168-2020对室内精密度和室间精密度，以及方法正确度等指标进行验证。

1.2.8 召开征求意见稿的技术审查会

2023年12月，标准编制组完成《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》征求意见稿及编制说明的编制，申请召开征求意见稿的技术审查会。

2024年4月，生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准修订征求意见稿的技术审查会。专家组听取了标准编制组对标准文本和编制说明征求意见稿的研究情况汇报，经质询、讨论，审查结论为通过，并提出以下修改建议：

1. 标准文本进一步完善关于标准适用范围和注意事项的表述，部分必要的条件实验结果补充为资料性附录；

2. 根据标准文本的调整进一步完善编制说明；

3. 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《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。

1.2.9 征求意见稿技术审查会专家意见的落实情况

1. 2024年5月,标准编制组对征求意见稿技术审查会专家意见进行了认真研究和处理,对《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》征求意见稿及编制说明进行修改完善,具体为:标准文本

①修改标准的适用范围,明确了适用于本方法的挥发性有机物应满足在方法规定的分析时效内气袋保存回收率不低于70%的要求。同时根据专家意见对方法原理进行了修改,使之更为简洁明了。②在“4 试剂和材料”中,对本标准重点研究的4种气袋材质补充完善了英文名称及规范的缩写方式。

③修改完善直接采样法的相关图示(图1、3、4),增加活性炭过滤器的图例;修改完善稀释采样法采样系统概述部分的文字表述。

④修改完善样品采集、空白样品制备、质量保证和质量控制、注意事项等章节的文字表述,包括:补充采样流量控制范围,修改完善空白样品制备数量要求和气袋空白检查要求,补充采样管加热老化的要求,部分现场采样操作的细节要求归并到注意事项一节中。

⑤将项目研究中有关气袋和采样管加热释放检查等条件试验结果作为资料性附录补充到标准附录中。

2. 编制说明

根据标准文本的修改增补情况,同时根据技术审查会专家针对编制说明的其他修改意见,对编制说明相应章节进行同步修改完善,并补充完善非甲烷总烃的气袋保存试验结果。

2 标准修订的必要性分析

2.1 挥发性有机物的环境危害

(1) 关于挥发性有机化合物(volatile organic compounds,简称VOCs)的定义

挥发性有机化合物的定义较为复杂,不同组织不同标准给出的VOCs的定义有所不同^[1-2]。例如,美国ASTM D3960-98标准将VOCs定义为任何能参与大气光化学反应的有机化合物;美国联邦环保署(USEPA)则将VOCs定义为:除CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外,其他所有参与大气光化学反应的碳氢化合物;而世界卫生组织(WHO,1989)对总挥发性有机化合物(TVOC)的定义为:熔点低于室温而沸点在50℃~260℃之间的挥发性有机化合物的总称。国际标准ISO 4618/1-1998和德国标准DIN 55649-2000中对VOCs的定义基本一致,即:原则上,在常温常压下,任何能自行挥发的有机液体和/或固体。同时,DIN 55649-2000标准在测定VOCs含量时,还有一个限定,即在通常压力条件下,沸点或初馏点低于或等于250℃的任何有机化合物。以上关于VOCs的定义有相似之处,但也各有侧重。例如美国标准的定义对VOCs的沸点初馏点不作限定,强调参与大气光化学反应,不参加大气光化学反应的称为豁免溶剂,如丙酮、四氯化碳等。而世界卫生组织则着重于对VOCs的沸点或初馏点作出限定,无论其是否参加大气光化学反应。ISO标准和德国标准既不对VOCs的沸点或初馏点作出限定,也不关注其是否参与大气光化学反应,只强调在常温常压下能自行挥发。在我国相关环境标准中,VOCs是指常温下饱和蒸气压大于70Pa、常压下沸点在260℃以下的有机化合物,或在20℃条件下,蒸气压大于或者等于10Pa且具有挥发性的全部有机化合物。另一

方面，我国标准也强调 VOCs 在参与大气光化学反应中的作用，如在《挥发性有机物无组织排放控制标准》（GB 37822-2019）中，VOCs 的定义为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。

（2）VOCs 的基本理化性质

VOCs 的基本理化性质为：

- ①均含有碳元素，还含有氢、氧、氮、磷、硫、卤素等非金属元素，种类达数万种之多；
- ②熔点低、易分解、易挥发，可参与大气光化学反应，在阳光下产生光化学烟雾；
- ③在常温下，大部分 VOCs 物质为无色液体，具有刺激性或特殊气味，部分 VOCs 物质有毒甚至剧毒，部分 VOCs 物质还有致畸、致癌、致突变作用；
- ④大部分不溶于水或难溶于水，易溶于有机溶剂；
- ⑤相对蒸气密度比空气重。

空气中的 VOCs 物质种类繁多且成分复杂，通常可分为烷烃（直链烷烃和环烷烃）、烯烃、炔烃、卤代烃类、芳香烃类以及它们的含氧、氮、硫、卤素的衍生物等化合物组成。典型 VOCs 物质的理化性质如表 1 所示。

表 1 典型 VOCs 物质的理化性质

| 化合物类别 | 物理性质 | 化学性质 |
|-------|---|---|
| 烷烃 | 当碳原子数小于或等于 4 时，烷烃在常温下呈气态，其他的烷烃常温下呈固态或液态（新戊烷常温下为气态），随碳原子数的增加，沸点逐渐升高，相对密度逐渐增大。烷烃的密度一般小于水的密度，都不溶于水，易溶于有机溶剂。 | 由于烷烃中只含有 C-C 单键和 C-H 单键，这两种键的强度都很大，而且碳和氢的电负性相差很小，所以 C-H 键极性很小，属于弱极性键，因此相对于其他有机物来说，烷烃离子型试剂有相当大的化学稳定性，在一般情况下，烷烃与大多数试剂如强酸、强碱、强氧化剂等都不起反应。 |
| 烯烃 | 标况或常温下，简单的烯烃中，乙烯、丙烯和丁烯是气体，含有 5 至 18 个碳原子的直链烯烃是液体，更高级的烯烃则是蜡状固体。标况或常温下，C ₂ ~C ₄ 烯烃为气体；C ₅ ~C ₁₈ 为易挥发液体；C ₁₉ 以上固体。在正构烯烃中，随着相对分子质量的增加，沸点升高。同碳数正构烯烃的沸点比带支链的烯烃沸点高。相同碳架的烯烃，双键由链端移向链中间，沸点，熔点都有所增加。 | 烯烃的化学性质比较稳定，但比烷烃活泼。考虑到烯烃中的碳-碳双键比烷烃中的碳-碳单键强，所以大部分烯烃的反应都有双键的断开并形成两个新的单键。烯烃的特征反应都发生在官能团 C=C 和 C-H 上。 |
| 炔烃 | 炔烃的熔沸点低、密度小、难溶于水、易溶于有机溶剂，一般也随着分子中碳原子数的增加而发生递变。炔烃在水中的溶解度比烷烃、烯烃稍大。乙炔、丙炔、1-丁炔属弱极性，微溶于水，易溶于非极性溶液中碳架相同的炔烃，三键在链端极性较低。炔烃具有偶极矩，烷基支链多的炔烃较稳定。 | 炔烃可以和卤素、氢、卤化氢、水发生加成反应，也可发生聚合反应。连接在 C≡C 碳原子上的氢原子相当活泼，易被金属取代，生成炔烃金属衍生物（即炔化物）。 |

| 化合物类别 | 物理性质 | 化学性质 |
|-------|--|---|
| 卤代烃 | 与烃基本不相似，CH ₃ F、CH ₃ CH ₂ F、CH ₃ Cl、CH ₃ Br 在常温下是气体，余者低级为液体，高级的是固体。其沸点随着分子中碳原子和卤素原子数目的增加（氟代烃除外）和卤素原子序数的增大而升高，密度随碳原子数增加而降低。 | 卤代烃是一类重要的有机合成中间体，是许多有机合成的原料，它能发生许多化学反应，如取代反应、消去反应等。卤代烷中的卤素容易被—OH、—OR、—CN、NH ₃ 或 H ₂ NR 取代，生成相应的醇、醚、腈、胺等化合物。 |
| 芳香烃 | 芳香烃不溶于水，但溶于有机溶剂，如乙醚、四氯化碳、石油醚等非极性溶剂。一般芳香烃均比水轻；沸点随着相对分子质量升高而升高；熔点除与相对分子质量有关外，还与其结构有关，通常对位异构体由于分子对称，熔点较高。 | 芳香烃易发生五种化学反应：加成反应、还原反应、氧化反应、取代反应、亲电取代反应。 |

(3) 环境中 VOCs 的来源

由于 VOCs 在工业、农业和日常生活中的用途广泛，因而 VOCs 普遍存在于空气、水、土壤以及其他环境介质中，来源非常复杂，尤其是在燃料、油漆、粘合剂、除臭剂、冷冻剂等化工产品中，通常含有大量挥发性有机物；也有一些挥发性有机物来源于生产或生活中常见的化学反应，如用氯气在进行饮用水消毒时，就会产生多种挥发性有机卤化合物^[3-4]。

环境中 VOCs 的排放来源按介质区分，可以分为大气排放、水体排放、土壤排放；按照排放主体区分，可以分为自然源和人为源。自然源是全球大气中 VOCs 的主要来源，包括生物排放（如植被、海洋、土壤微生物等）和非生物过程（如地球运动、森林燃烧等）。人为源主要包括工业排放、生物质燃烧、公路运输、化石燃料燃烧和非道路移动源等。据估算，每年全球自然源 VOCs 排放量约 11.5 亿吨碳，远大于人为源排放量。然而，近年来随着工业发展和城市化进程，人为源 VOCs 排放量呈逐年快速上升的趋势。人为源 VOCs 排放主要有工业源和生活源，其中，工业源 VOCs 排放涉及行业众多，以固定污染源形式排放为主，具有排放强度大、浓度高、污染物种类多、持续时间长等特点，对局部空气质量的影响显著。工业源和生活源排放 VOCs 的途径主要有^[5-6]：

①垃圾燃烧处理。一些工业生产得到的废弃物材料或者农村产生的秸秆经过燃烧就会产生大量的挥发性有机物。

②汽车尾气排放。机动车虽然给人们出行带来了极大的便利，但与此同时，大量排放的机动车尾气也产生了许多挥发性有机物。

③建筑施工。建筑工程施工过程往往需要大量使用油漆，而油漆中的 VOCs 含量通常在 0.4 mg/m³~1.0mg/m³，这在一定程度上加大了环境中挥发性有机物排放量。

④工业生产。在有 VOCs 排放的工业源中，各类行业 VOCs 排放贡献量如图 1 所示。其中，贡献最大的行业为基础化学原料制造，占工业源 VOCs 排放总量的 47.89%；其次为石油炼制行业，VOCs 排放贡献为 40.59%，排放的 VOCs 种类主要有苯系物、有机氯化物、氟里昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸和石油烃化合物等，而且石油炼制行业涉及排放环节多，并大多以无组织逸散，如储罐呼吸、阀门管件泄漏以及油品装卸过程等，对 VOCs 污染治理带来极大

的困难；原油和天然气开采行业贡献相对较小，占该环节排放总量的 11.50%，肥料制造 VOCs 贡献最小，占比不到 1%。

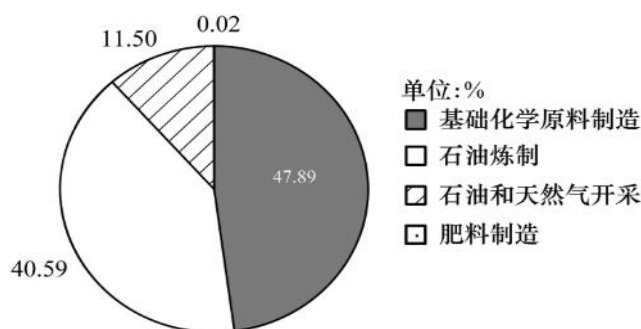


图 1 2018 年我国工业源 VOCs 的生产环节贡献情况

⑤储存与运输。储存与运输环节 VOCs 排放主要来源于各类油品的存储和运输以及周转过程的无组织逸散。如存储过程中的储罐呼吸，运输过程的油罐车呼吸逸散，油品周转过程涉及的装卸逸散及油罐车和管道损耗等。其中，贡献量最大的为汽油储存与运输，占该环节 VOCs 排放总量的 41.35%，其次为原油和柴油储存与运输，占比分别为 30.72%和 27.93%。

⑥以 VOCs 为原料的工艺过程。以 VOCs 为原料的工艺过程主要包括食品和饮料制造、涂料及类似产品制造、化学原料药、合成纤维、橡胶制品和合成树脂等，其中贡献量最大的为食品和饮料制造，占比为 23.79%，包括成品糖制造、食用植物油食品制造和酒类制造，以白酒和发酵酒精制造中产生的 VOCs 为主；其次为涂料及其类似产品制造行业，贡献了该环节 19.01% 的 VOCs，并以涂料制造过程的 VOCs 为主。

⑦含 VOCs 产品的使用。含 VOCs 产品的使用环节主要包括工业涂装行业、印刷和包装印刷、焦炭生产、制鞋业、合成革、火力发电、环境治理、非金属矿制品业、电子制造业、工业消费、木材加工、纺织印染等，其中贡献量最大的为工业涂装行业，占该环节 VOCs 排放总量的 46.78%。

(4) 固定污染源废气VOCs治理技术及特点

在固定污染源废气 VOCs 处置方式方面，目前常用的 VOCs 末端治理技术有多种，基本上可分为回收技术、销毁技术以及组合技术^[7-9]。回收技术是采用选择性吸收剂、吸附剂或渗透膜，通过改变温度、压力等条件来回收 VOCs，以物理方法为主，主要有传统的吸收法、冷凝（除湿）法、吸附法和新型的膜分离法。销毁技术是通过热、光、微生物及特定催化剂，将 VOCs 转变成 CO₂ 和 H₂O 等小分子无机化合物，再经化学或生物过程得以净化，主要有传统的直接燃烧法、催化燃烧法、热力燃烧法、蓄热燃烧法、生物降解法，以及新型的光催化降解法和等离子体技术等。组合技术是通过多种技术组合应用发挥互补协同作用，包括吸附-蓄热燃烧法、沸石转轮吸附浓缩+催化燃烧技术、冷凝+催化燃烧、吸附+光催化技术、低温等离子体+光催化技术等多种类型。各种末端治理技术的适用范围有很大差别，对废气组分及浓度、温度、水分含量、风量等因素有不同要求。吸附法、吸收法、膜分离法、光催化法、生物法一般为常温，有冷凝或除湿装置的废气温度一般为低温，采用蓄热热力燃烧法（RTO）、蓄热催化燃烧法（RCO）

处理后排放的废气温度在 150 °C 以上，最高可达 300 °C。采用组合治理技术处理的，废气温度、水分含量等特征指标通常取决于最后一级治理技术。

(5) VOCs 的环境危害

①对生物的危害作用。VOCs 对人体健康和其他生物的危害作用主要表现在 VOCs 的刺激性、腐蚀性和致癌致畸致突变的生物毒性。环境中的 VOCs 超过一定浓度，会刺激人的眼睛和呼吸道，出现皮肤过敏、咽痛与乏力等症状；VOCs 通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体后，可轻易通过血液-大脑的屏障，损害人体中枢神经，引发头疼等症状，同时也会对肝脏、肾脏产生危害。此外，VOCs 经大气光化学反应后会产生氧化性较强的气态污染物，例如臭氧和过氧乙酰硝酸等气态污染物，不仅会危害人体健康，而且还会伤害植物，严重时甚至导致其死亡^[10-12]。

②对大气环境的危害作用。VOCs 对大气环境的危害主要是形成光化学烟雾，破坏臭氧层，增强温室效应，并可引发雾霾天气。部分 VOCs 物质的光化学活性很强，是臭氧和二次有机气溶胶的主要前体物。VOC-NO_x 的光化学反应可导致大气中臭氧、过氧乙酰硝酸酯、PM_{2.5} 等物质的浓度急剧升高，形成刺激性光化学烟雾。VOCs 浓度水平升高，会使大气对流层的臭氧浓度积累，部分含氟、氯、溴等元素的卤代化合物（如氟利昂、四氯化碳）还可传输到大气平流层，破坏地球原有的臭氧层，温室效应进一步增强，造成全球性环境问题。有研究表明，二次有机气溶胶粒子在 PM_{2.5} 中的比重可达 20%~40%，还有部分 PM_{2.5} 直接由 VOCs 转化而来，因此，VOCs 也是引发雾霾天气的重要因素^[13-16]。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

(1) 生态环境质量标准与污染物排放标准对 VOCs 监测需求

在我国现行《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）中，尚未对挥发性有机物项目及评价限值做出规定。在已发布的地方环境质量标准中，目前唯有河北省于 2012 年发布的《环境空气质量 非甲烷总烃限值》（DB 13/1577-2012）涉及以非甲烷总烃表征环境空气中 VOCs 总量的控制要求。此外，在《室内空气质量标准》（GB 18883-2022）和《民用建筑工程室内环境污染控制标准》（GB 50325-2020）等室内空气质量标准中，有苯、甲苯、二甲苯、三氯乙烯、四氯乙烯以及总挥发性有机物（TVOC）等污染物浓度限量规定，并规定了相应的检测方法。

目前对 VOCs 排放控制管理政策的重点在于制定不同行业的大气污染物排放标准^[17]。据统计^[18]，我国现行或拟发布的大气污染物排放标准中，有半数以上标准都提到了 VOCs 污染排放控制要求，并且管控项目有多种，既有以非甲烷总烃或 VOCs 浓度加和（如总挥发性有机物即 TVOC，或以行业排放特征污染物为重点关注对象的总反应活性挥发性有机物即 TRVOC）为控制对象的综合项目，也有以挥发性特征污染物为控制对象的 VOCs 组分项目。标准编制组收集了 43 个包含 VOCs 控制目标物的现行有效国家或主要省市排放标准，如表 2 所示。

表 2 与 VOCs 相关的大气污染物排放标准

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 列入标准的 VOCs 组分 | 排放限值 |
|----|------------------|-------------|---------------|----------------------|
| 1 | GB 16297-1996 | 大气污染物综合排放标准 | 苯 | 17 mg/m ³ |
| | | | 甲苯 | 60 mg/m ³ |
| | | | 二甲苯 | 90 mg/m ³ |

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 列入标准的 VOCs 组分 | 排放限值 |
|----|------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | 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 |
| | | | 非甲烷总烃 | 150 mg/m ³ |
| 2 | GB 14554-1993 | 恶臭污染物排放标准 | 苯乙烯 | 6.5 kg/h |
| 3 | GB 20950-2020 | 储油库大气污染物排放标准 | 油气（非甲烷总烃） | 25 g/m ³ |
| 4 | GB 20952-2020 | 加油站大气污染物排放标准 | 油气（非甲烷总烃） | 25 g/m ³ |
| 5 | GB 21902-2008 | 合成革与人造革工业 污染物排放标准 | 苯 | 0.10 mg/m ³ |
| | | | 甲苯 | 1.0 mg/m ³ |
| | | | 二甲苯 | 1.0 mg/m ³ |
| | | | 挥发性有机物 | 10 mg/m ³ |
| 6 | GB 30484-2013 | 电池工业污染物排放 标准 | 非甲烷总烃 | 50 mg/m ³ （新） |
| | | | | 2 mg/m ³ （厂界） |
| 7 | GB 16171-2012 | 炼焦化学污染物排放 标准 | 苯类 | 6 mg/m ³ |
| | | | 酚类 | 80 mg/m ³ |
| | | | 非甲烷总烃 | 80 mg/m ³ |
| 8 | GB 27632-2011 | 橡胶制品工业污染物 排放标准 | 甲苯、二甲苯合计 | 15 mg/m ³ （新） |
| | | | 非甲烷总烃（炼焦及硫化） | 10 mg/m ³ （新） |
| | | | 非甲烷总烃（胶浆制备） | 100 mg/m ³ （新） |
| 9 | GB28665-2 012 | 轧钢工业污染物排放 标准 | 苯 | 8 mg/m ³ （新） |
| | | | 甲苯 | 40 mg/m ³ （新） |
| | | | 二甲苯 | 40 mg/m ³ （新） |
| | | | 非甲烷总烃 | 80 mg/m ³ （新） |
| 10 | GB 31570-2015 | 石油炼制工业污染物 排放标准 | 苯 | 4 mg/m ³ |
| | | | 甲苯 | 15 mg/m ³ |
| | | | 二甲苯 | 20 mg/m ³ |
| | | | 非甲烷总烃 | 120 mg/m ³ |
| 11 | 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 |
| | | | 64 种特征污染物 | 规定了 64 种 VOCs 排放限值 |
| 12 | 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 |
| | | | 按不同合成树脂类型规定 了 28 种特征污染物 | 规定了 23 种 VOCs 组分的 排放 限值 |
| 13 | GB | 烧碱、聚氯乙烯工业污 | 非甲烷总烃 | 50 mg/m ³ |

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 列入标准的 VOCs 组分 | 排放限值 |
|---------------|---------------------|------------------------------|----------------|--|
| | 15581-2016 | 染物排放标准 | 氯乙烯、二氯乙烷 | 10/ 5 mg/m ³ |
| 14 | GB 39726-2020 | 铸造工业大气污染物 排放标准 | 苯 | 1 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 60 mg/m ³ |
| | | | 非甲烷总烃 | 100 mg/m ³ |
| | | | 总挥发性有机物 (TVOC) | 120 mg/m ³ |
| 15 | GB 39727-2020 | 农药制造工业大气污 染物排放标准 | 非甲烷总烃 | 100 mg/m ³ |
| | | | 总挥发性有机物 (TVOC) | 150 mg/m ³ |
| | | | 苯 | 4 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 60 mg/m ³ |
| 16 | GB 37824-2019 | 涂料、油墨及胶粘剂工 业大气污染物排放标 准 | 非甲烷总烃 | 100/60 mg/m ³ |
| | | | 总挥发性有机物 (TVOC) | 120/80 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 60/40 mg/m ³ |
| | | | 苯 | 1 mg/m ³ |
| 17 | GB 37823-2019 | 制药工业大气污染物 排放标准 | 非甲烷总烃 | 100/60 mg/m ³ |
| | | | 总挥发性有机物 (TVOC) | 150/100 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 60/40 mg/m ³ |
| | | | 光气 | 1 mg/m ³ |
| | | | 苯 | 4 mg/m ³ |
| | | | 甲醛 | 5 mg/m ³ |
| 18 | DB31/1288 -2021 | 汽车维修行业大气污 染物排放标准 | 苯 | 0.5 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 10 mg/m ³ |
| | | | 非甲烷总烃 | 20 mg/m ³ |
| 19 | DB31/1059 -2017 | 家具制造业大气污染 物排放标准 | 苯 | 0.5 mg/m ³ |
| | | | 甲苯 | 2 mg/m ³ |
| | | | 二甲苯 | 5 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 8 mg/m ³ |
| | | | 非甲烷总烃 | 15 mg/m ³ |
| | | | 甲醛 | 5 mg/m ³ |
| 甲苯二异氰酸酯 (TDI) | 1 mg/m ³ | | | |
| 20 | DB31/1025 -2016 | 恶臭 (异味) 污染物排 放标准 | 恶臭 (异味) 特征污染物 | 规定了 22 种恶臭 (异味) 特征 污染物排放限值, 其中 VOCs 组分为 20 种 |
| 21 | DB31/933- 2015 | 大气污染物综合排放 标准 (上海市) | 非甲烷总烃 | 70 mg/m ³ |
| | | | 苯 | 1 mg/m ³ |
| | | | 甲苯 | 10 mg/m ³ |
| | | | 二甲苯 | 20 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 40 mg/m ³ |
| | | | 光气 | 1.0 mg/m ³ |
| | | | 甲醛 | 5 mg/m ³ |

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 列入标准的 VOCs 组分 | 排放限值 |
|------|----------------------|-------------------------------|---------------|-------------------------|
| | | | 1,3-丁二烯 | 5 mg/m ³ |
| | | | 1,2-二氯乙烷 | 5 mg/m ³ |
| | | | 丙烯腈 | 5 mg/m ³ |
| | | | 氯乙烯 | 5 mg/m ³ |
| | | | 丙烯酰胺 | 5 mg/m ³ |
| | | | 溴甲烷 | 20 mg/m ³ |
| | | | 溴乙烷 | 1 mg/m ³ |
| 21 | DB31/933-2015 | 大气污染物综合排放标准（上海市） | 1,2-环氧丙烷 | 5 mg/m ³ |
| | | | 三氯乙烯 | 20 mg/m ³ |
| | | | 环氧氯丙烷 | 5 mg/m ³ |
| | | | 丙烯醛 | 16 mg/m ³ |
| | | | 乙醛 | 20 mg/m ³ |
| | | | 酚类 | 20 mg/m ³ |
| | | | 硝基苯类 | 10 mg/m ³ |
| | | | 苯胺类 | 20 mg/m ³ |
| | | | 氯甲烷 | 20 mg/m ³ |
| | | | 氯苯类 | 20 mg/m ³ |
| | | | 甲醇 | 50 mg/m ³ |
| | | | 乙腈 | 20 mg/m ³ |
| | | | 甲苯二异氰酸酯 | 1 mg/m ³ |
| | | | 二苯基甲烷二异氰酸酯 | 1 mg/m ³ |
| | | | 异佛尔酮二异氰酸酯 | 1 mg/m ³ |
| | | | 乙酸乙烯酯 | 20 mg/m ³ |
| | | | 乙酸酯类 | 50 mg/m ³ |
| | | | 丙烯酸 | 20 mg/m ³ |
| | | | 丙烯酸酯类 | 50 mg/m ³ |
| | | | 甲基丙烯酸甲酯 | 20 mg/m ³ |
| | | | 二氯甲烷 | 20 mg/m ³ |
| 三氯甲烷 | 20 mg/m ³ | | | |
| 四氯化碳 | 20 mg/m ³ | | | |
| 22 | DB31/934-2015 | 船舶工业大气污染物排放标准（上海市） | 苯 | 1 mg/m ³ |
| | | | 甲苯 | 3 mg/m ³ |
| | | | 二甲苯 | 25 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 45 mg/m ³ |
| | | | 非甲烷总烃 | 50/70 mg/m ³ |
| 23 | DB31/881-2015 | 涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准（上海市） | 苯 | 1.0 mg/m ³ |
| | | | 甲苯 | 10 mg/m ³ |
| | | | 二甲苯 | 20 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 40 mg/m ³ |
| | | | 非甲烷总烃 | 50 mg/m ³ |

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 列入标准的 VOCs 组分 | 排放限值 | |
|----|----------------|--------------------------------|---------------|-----------------------------|--|
| | | | 选择控制项目 | 规定了 11 种选择控制项目 (VOCs) 的排放标准 | |
| 24 | DB31/872-2015 | 印刷业大气污染物排放标准 (上海市) | 苯 | 1 mg/m ³ | |
| | | | 甲苯 | 3 mg/m ³ | |
| | | | 二甲苯 | 12 mg/m ³ | |
| | | | 非甲烷总烃 | 50 mg/m ³ | |
| 25 | DB11/1631-2019 | 电子工业大气污染物排放标准 (北京市) | 苯 | 0.5 mg/m ³ | |
| | | | 甲醛 | 5.0 mg/m ³ | |
| | | | 苯系物 | 8 mg/m ³ | |
| | | | 非甲烷总烃 | 10 mg/m ³ | |
| 26 | DB11/1488-2018 | 餐饮业大气污染物排放标准 (北京市) | 非甲烷总烃 | 10 mg/m ³ | |
| 27 | DB11/1227-2015 | 汽车整车制造业 (涂装工序) 大气污染物排放标准 (北京市) | 苯 | 0.5 mg/m ³ | |
| | | | 苯系物 | 10 mg/m ³ | |
| | | | 非甲烷总烃 | 25 mg/m ³ | |
| 28 | DB11/1228-2015 | 汽车维修业大气污染物排放标准 (北京市) | 苯 | 0.5 mg/m ³ | |
| | | | 苯系物 | 10 mg/m ³ | |
| | | | 非甲烷总烃 | 20 mg/m ³ | |
| 29 | DB11/1226-2015 | 工业涂装工序大气污染物排放标准 (北京市) | 苯 | 0.5 mg/m ³ | |
| | | | 苯系物 | 20 mg/m ³ | |
| | | | 非甲烷总烃 | 50 mg/m ³ | |
| 30 | DB11/1201-2015 | 印刷业挥发性有机物排放标准 (北京市) | 苯 | 0.5 mg/m ³ | |
| | | | 甲苯与二甲苯合计 | 10 mg/m ³ | |
| | | | 非甲烷总烃 | 30 mg/m ³ | |
| 31 | DB11/1202-2015 | 木质家具制造业大气污染物排放标准 (北京市) | 苯 | 0.5 mg/m ³ | |
| | | | 苯系物 | 15 mg/m ³ | |
| | | | 非甲烷总烃 | 40 mg/m ³ | |
| 32 | DB12/524-2020 | 工业企业挥发性有机物排放控制标准 (天津市) | 石油炼制与石油化学 | 苯 | 4 mg/m ³ |
| | | | | 甲苯 | 15 mg/m ³ |
| | | | | 二甲苯 | 20 mg/m ³ |
| | | | | 非甲烷总烃 | 20 mg/m ³ (燃烧) / 80 mg/m ³ (非燃烧) |
| | | | 医药制造 | 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | 20 mg/m ³ (燃烧) / 80 mg/m ³ (非燃烧) |
| | | | | 非甲烷总烃 | 40 mg/m ³ |
| | | | 橡胶制品制造 (轮胎) | 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | 40 mg/m ³ |
| | | | | 非甲烷总烃 | 10 mg/m ³ |
| | | | 总反应活性挥发性有机物 | 10 mg/m ³ | |

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 列入标准的 VOCs 组分 | 排放限值 | | |
|---------------------|----------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 32 | DB12/524-2020 | 工业企业挥发性有机物排放控制标准 (天津市) | 涂料、油墨及胶粘剂制造 | (TRVOC) | | |
| | | | | 苯 | 1 mg/m ³ | |
| | | | | 甲苯与二甲苯合计 | 30 mg/m ³ | |
| | | | | 非甲烷总烃 | 50 mg/m ³ | |
| | | | | 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | 60 mg/m ³ | |
| | | | | 塑料制品制造 | 非甲烷总烃 | 40 mg/m ³ |
| | | | | | 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | 50 mg/m ³ |
| | | | | 电子工业 (半导体制造) | 苯 | 1 mg/m ³ |
| | | | 甲苯与二甲苯合计 | | 10 mg/m ³ | |
| | | | 非甲烷总烃 | | 20 mg/m ³ | |
| | | | 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | | 20 mg/m ³ | |
| | | | 汽车整车制造 | 苯 | 1 mg/m ³ | |
| | | | | 甲苯与二甲苯合计 | 20 mg/m ³ | |
| | | | | 非甲烷总烃 | 30 mg/m ³ | |
| | | | | 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | 40 mg/m ³ | |
| | | | 印刷工业 | 苯 | 1 mg/m ³ | |
| 甲苯与二甲苯合计 | 15 mg/m ³ | | | | | |
| 非甲烷总烃 | 30 mg/m ³ | | | | | |
| 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | 30 mg/m ³ | | | | | |
| 家具制造 | 苯 | 1 mg/m ³ | | | | |
| | 甲苯与二甲苯合计 | 20 mg/m ³ | | | | |
| | 非甲烷总烃 | 30 mg/m ³ | | | | |
| | 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | 40 mg/m ³ | | | | |
| 表面涂装 | 苯 | 1 mg/m ³ | | | | |
| | 甲苯与二甲苯合计 | 20 mg/m ³ | | | | |
| | 非甲烷总烃 | 40 mg/m ³ | | | | |
| | 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | 50 mg/m ³ | | | | |

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 列入标准的 VOCs 组分 | 排放限值 | |
|------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------------|
| | | | 黑色金属冶炼 | 非甲烷总烃 | 50 mg/m ³ |
| | | | | 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | 60 mg/m ³ |
| | | | 其他行业 | 苯 | 1 mg/m ³ |
| | | | | 甲苯与二甲苯合计 | 40 mg/m ³ |
| | | | | 非甲烷总烃 | 50 mg/m ³ |
| | | | | 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) | 60 mg/m ³ |
| 33 | DB12/764-2018 | 铸锻工业大气污染物排放标准 (天津市) | 非甲烷总烃 | 20 mg/m ³ | |
| 34 | DB37/2801.6-2018 | 挥发性有机物排放标准 第6部分: 有机化工工业 (山东省) | 医药制造 | 苯 | 2 mg/m ³ |
| | | | | 甲苯 | 15 mg/m ³ |
| | | | | 二甲苯 | 20 mg/m ³ |
| | | | | VOCs | 60 mg/m ³ |
| | | | 橡胶制品制造 | 苯 | 2 mg/m ³ |
| | | | | 甲苯 | 5 mg/m ³ |
| | | | | 二甲苯 | 8 mg/m ³ |
| | | | | VOCs | 60 mg/m ³ |
| | | | 涂料、油墨、颜料及类似产品制造 | 苯 | 1 mg/m ³ |
| | | | | 甲苯 | 15 mg/m ³ |
| | | | | 二甲苯 | 30 mg/m ³ |
| | | | | VOCs | 120 mg/m ³ |
| | | | 其他行业 | 苯 | 4 mg/m ³ |
| | | | | 甲苯 | 10 mg/m ³ |
| | | | | 二甲苯 | 15 mg/m ³ |
| | | | | VOCs | 120 mg/m ³ |
| 所有行业 | 有机特征污染物 | 33 种特征污染物 | | | |
| 35 | DB37/2801.5-2017 | 挥发性有机物排放标准 第5部分: 表面涂装工业 (山东省) | 苯 | 1.0 mg/m ³ | |
| | | | 甲苯 | 10 mg/m ³ | |
| | | | 二甲苯 | 30 mg/m ³ | |
| | | | 挥发性有机物 | 120 mg/m ³ | |
| 36 | DB37/2801.3-2017 | 挥发性有机物排放标准 第3部分: 家具制造业 (山东省) | 苯 | 0.5 mg/m ³ | |
| | | | 甲苯与二甲苯合计 | 20 mg/m ³ | |
| | | | 挥发性有机物 | 40 mg/m ³ | |
| 37 | DB37/2801.1-2016 | 挥发性有机物排放标准 第1部分: 汽车制造业 (山东省) | 苯 | 1.0 mg/m ³ | |
| | | | 甲苯 | 3.0 mg/m ³ | |
| | | | 二甲苯 | 12/16 mg/m ³ | |

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 列入标准的 VOCs 组分 | 排放限值 |
|----|----------------|-------------------------|---------------|---------------------------|
| | | | 苯系物 | 20/40 mg/m ³ |
| | | | 挥发性有机物 | 30/50 mg/m ³ |
| 38 | DB33/2146-2018 | 工业涂装工序大气污染物排放标准（浙江省） | 苯 | 1.0 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 20 mg/m ³ |
| | | | 总挥发性有机物（TVOC） | 100/120 mg/m ³ |
| | | | 非甲烷总烃 | 50/60 mg/m ³ |
| 39 | DB33/2046-2017 | 制鞋工业大气污染物排放标准（浙江省） | 苯 | 1.0 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 15 mg/m ³ |
| | | | 挥发性有机物 | 40 mg/m ³ |
| 40 | DB33/2015-2016 | 化学合成类制药工业大气污染物排放标准（浙江省） | 苯 | 1.0 mg/m ³ |
| | | | 甲醛 | 1.0 mg/m ³ |
| | | | 二氯甲烷 | 20 mg/m ³ |
| | | | 三氯甲烷 | 20 mg/m ³ |
| | | | 甲醇 | 10 mg/m ³ |
| | | | 乙酸乙酯 | 20 mg/m ³ |
| | | | 丙酮 | 20 mg/m ³ |
| | | | 乙腈 | 10 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 20 mg/m ³ |
| | | | 挥发性有机物 | 100 mg/m ³ |
| | | | 非甲烷总烃 | 60 mg/m ³ |
| 41 | DB 33/962-2015 | 纺织染整工业大气污染物排放标准（浙江省） | 挥发性有机物 | 30 mg/m ³ |
| | | | 甲醛 | 1.0 mg/m ³ |
| | | | 苯 | 1.0 mg/m ³ |
| | | | 苯系物 | 2 mg/m ³ |
| | | | 氯乙烯 | 2.0 mg/m ³ |
| | | | 二甲基甲酰胺 | 10 mg/m ³ |
| | | | 甲醇 | 20 mg/m ³ |
| 42 | DB32/3151-2016 | 化学工业挥发性有机物排放标准（江苏省） | 氯甲烷 | 20 mg/m ³ |
| | | | 二氯甲烷 | 50 mg/m ³ |
| | | | 三氯甲烷 | 20 mg/m ³ |
| | | | 1,2-二氯乙烷 | 7.0 mg/m ³ |
| | | | 环氧乙烷 | 5.0 mg/m ³ |
| | | | 1,2-环氧丙烷 | 5.0 mg/m ³ |
| | | | 环氧氯丙烷 | 5.0 mg/m ³ |
| | | | 氯乙烯 | 10 mg/m ³ |
| | | | 三氯乙烯 | 30 mg/m ³ |
| | | | 1,3-丁二烯 | 5.0 mg/m ³ |
| | | | 苯 | 6.0 mg/m ³ |
| | | | 甲苯 | 25 mg/m ³ |

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 列入标准的 VOCs 组分 | 排放限值 |
|----|----------------|----------------------------|---------------|-----------------------|
| | | | 二甲苯 | 40 mg/m ³ |
| | | | 氯苯类 | 20 mg/m ³ |
| | | | 酚类 | 20 mg/m ³ |
| | | | 苯乙烯 | 20 mg/m ³ |
| | | | 硝基苯类 | 12 mg/m ³ |
| | | | 苯胺类 | 20 mg/m ³ |
| | | | 甲醇 | 60 mg/m ³ |
| | | | 正丁醇 | 40 mg/m ³ |
| | | | 丙酮 | 40 mg/m ³ |
| | | | 甲醛 | 10 mg/m ³ |
| | | | 乙醛 | 20 mg/m ³ |
| | | | 丙烯腈 | 5.0 mg/m ³ |
| | | | 丙烯醛 | 10 mg/m ³ |
| | | | 丙烯酸 | 20 mg/m ³ |
| 43 | DB32/3152-2016 | 表面涂装（家具制造业）挥发性有机物排放标准（江苏省） | 苯 | 1 mg/m ³ |
| | | | 甲苯与二甲苯合计 | 20 mg/m ³ |
| | | | 总挥发性有机物（TVOC） | 40 mg/m ³ |

（2）生态环境管理重点工作对 VOCs 的监测需求

自 2010 年国务院发布《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见》，将挥发性有机物列入重点污染物开始，对挥发性有机物的污染防治工作受到高度重视。2018 年 6 月，国务院发布的《打赢蓝天保卫战三年行动计划》明确提出了针对 VOCs 的专项整治方案，要求全面加强我国大气环境中挥发性有机物的污染防治。2019 年 6 月，生态环境部印发的《重点行业挥发性有机物综合治理方案》针对 VOCs 污染防治现状，认为“监测监控不到位，我国 VOCs 监测工作尚处于起步阶段，企业自行监测质量普遍不高，点位设置不合理、采样方式不规范、监测时段代表性不强等问题突出”。同时也明确指出，要在 2020 年完成 VOCs 污染防治管理体系的建立，重点区域和重点行业 VOCs 治理工作取得重要进展，环境空气质量得到持续改善。由于 VOCs 的挥发特性，凡是使用含有 VOCs 物质的储存、运送、混合、搅拌、清洗、涂装、干燥及其他处理工序，均可能涉及 VOCs 的排放。因此，当前国家对 VOCs 控制方式已经从传统的排气筒排放控制，扩展到对所有可能排放 VOCs 过程控制，包括环境空气和无组织排放 VOCs。因此，对环境空气及污染源排放的 VOCs 进行科学、准确的监测是 VOCs 防控工作的重要支撑，是大气污染防治攻坚战和实施“双碳”战略目标的重要一环，建立和完善 VOCs 监测技术标准是当前 VOCs 防控体系建设中一项十分重要的基础工作。本标准使用气袋法采集的挥发性有机物研究对象既涵盖我国目前高度关注的臭氧前体有机物、苯系物、《蒙特利尔议定书》受控的部分挥发性卤代烃，也涵盖了在应急污染事故中常见的化工类 VOCs。

（3）当前固定污染源废气 VOCs 监测方法尚有局限性

由于我国固定污染源废气仍然存在高温、高湿、高浓度等特点，对固定污染源废气采样过程实施有效控制一直是 VOCs 采样及现场监测的难点。对于废气温度，现行标准规定使用气袋

法采样温度应低于 150 °C，对于 150 °C 及以上高温废气未提出有效解决办法。对于废气湿度，因我国排放标准体系中各类污染物的排放限值均为“标准状态下的干废气”，现行标准中虽然规定当气袋中有明显可见液滴时需要将气袋进行加热后再分析，但在采样环节并没有规定如何对气体样品进行除湿，对气袋加热环节的具体操作要求和质控措施无明确规定。对于废气浓度，实验室分析方法的检出限和校准曲线浓度范围均在微克级别水平，而固定污染源废气中 VOCs 组分的浓度往往在毫克级别水平，固定污染源废气样品采集后，一般需要在实验室进行适当稀释后才能使用 GC-MS 法分析。同时，在当前固定污染源废气 VOCs 监测方法标准体系中，典型的分析方法标准是《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），但吸附管因容易穿透而不适用于高浓度废气样品的采集。因此，固定污染源废气中 VOCs 组分监测在采样、样品运输与保存、实验室分析等各环节均存在诸多对最终监测结果准确性有影响的干扰因素，尤其是在采样环节的质量尚难做到有效控制^[19-20]。

（4）特殊污染源场合对气袋采样法的应用需求

现阶段，便携式或车载式的气相色谱法、气相色谱-质谱法和便携式傅立叶变换红外光谱法等 VOCs 现场快速监测技术已逐步得到应用，尤其是在突发环境污染事故应急监测中，现场快速监测分析方法的应用更具实际意义^[21-23]。然而，在固定污染源现场采样平台条件不佳、排气筒废气中污染物浓度超出便携式仪器浓度范围上限，或者因为需要了解废气治理设施的污染物去除效率而需要对废气治理设施进口监测或采样，以及在突发环境污染事故核心区等特殊场合，客观上存在监测人员无法直接使用便携式仪器进行现场实测，或者应急监测人员无法在事故现场长时间停留等限制因素，此时应用本标准进行气袋采样有一定优势，可将气体样品直接或经稀释后采集到气袋中，再导入便携式或车载式仪器进行分析。

（5）储油库加油站等特殊场景对气袋法采样的需求

《储油库大气污染物排放标准》（GB 20950-2020）和《加油站大气污染物排放标准》（GB 20952-2020）要求：储油库和加油站的油气回收处理装置的排放浓度限值高达 25 g/m³。高浓度油气样品在实验室分析阶段存在的问题主要有：样品往往需要稀释 10000 倍后才能上机分析非甲烷总烃，分析误差大，分析结果准确性难以有效控制；同时高浓度样品还会对实验室环境设施和分析仪器造成交叉污染。综上，针对储油库和加油站高浓度油气排放的监测，用本标准规定的稀释采样法采集油气样品，可在采样现场就大幅降低油气样品浓度，避免对实验室环境设施和分析仪器造成污染，有望提高非甲烷总烃分析结果的准确性。

2.3 现行标准的实施情况和存在问题

（1）现行标准的实施情况

本标准是当前生态环境监测机构开展固定污染源废气非甲烷总烃（NMHC）和挥发性有机物组分（VOCs）监测相关分析方法的重要支撑方法，是《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）、《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 38-2017）、《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 1006-2018）、《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 1078-2019）、《工业企业挥发性有机物泄漏检测与修复技术指南》（HJ 1230-2021）和《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 1261-2022)和尚在制定中的《固定污染源废气 70 种挥发性有机物的测定 容器采样/气相色谱-质谱法》等标准的规范性引用文件,是对固定污染源废气进行直接采样最为便捷的方法,也是针筒采样或罐采样的最佳替代方案;或者如 HJ 734-2014 所述,在用吸附采样管采集固定污染源废气样品时,为防止因废气中 VOCs 浓度过高导致吸附采样管穿透,可以先用气袋采集样品,再将气袋与吸附采样管连接,将气袋样品采集到吸附采样管中。此外,最新发布的《固定污染源废气 非甲烷总烃连续监测技术规范》(HJ 1286-2023)的 8.3 c)指出,非甲烷总烃参比方法可选用 HJ 38,也可选用国家发布的其他生态环境监测标准;若采用 HJ 38 作为参比方法,样品应在加热后分析。根据该规范,样品加热分析是固定污染源废气非甲烷总烃连续监测手工参比方法的必选项,无论所采集的气袋样品是否有液滴,均需加热后分析。此项操作规定突破了 HJ 38 关于只有当气袋内壁有液滴时需要将样品进行加热分析的前置条件,目的是为了使实验室仪器分析的气体样品状态与从固定污染源废气排口进入连续监测设备的气体样品状态保持一致。虽然该规范与 HJ 38 直接相关,但关于气袋样品加热分析的规定需要在本次修订中加以关注和研究。

(2) 现行标准存在问题

经查阅 2015 年 7 月至今生态环境部部长信箱来信选登内容,目前尚无关于现行标准实施中存在问题的反映。通过对问卷调查结果的汇总分析,现行标准在全国省市级生态环境监测机构和大多数第三方环境监测机构中均有普遍应用,但现行标准在实施中还存在应用受限诸多问题,建立标准化和规范化的 VOCs 监测技术体系具有现实的迫切需求。问卷调查汇总的问题主要有:

①对于高温、高湿和高浓度废气,气袋法直接采样和实验室分析方法均存在应用局限性;

②现行标准主要研究了气袋对于挥发性有机物组分的适用性,缺少对非甲烷总烃(NMHC)监测适用性的深入研究;

③气袋及附件材质、样品保存时间、样品加热温度等因素对非甲烷总烃和挥发性有机物组分分析结果的准确性有不可忽视的显著影响,但现行标准以及相关分析方法对以上各项影响因素尚缺乏深入研究和有效控制;

④现行标准的质控措施规定尚不够全面和完整,与当前分析方法标准对质量控制的要求不相适应。

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分析方法研究

(1) 国外相关方法标准的特点及应用情况

国外关于固定污染源废气中 VOCs 的监测方法以美国环保署系列方法(US EPA Method)为代表,欧盟和日本也分别制定了关于废气中 VOCs 监测的系列方法标准。国外标准中,废气中 VOCs 监测指标分为总量指标(按法规、定义及方法不同,有总挥发性有机物、不含甲烷的总气态有机物、总碳氢含量等)和挥发性有机物单组分^[24-27]。现场采样主要使用吸附介质采样和直接采样 2 种原理的技术,其中的直接采样法普遍使用氟料材质气袋。检测方法有在线自动检测、采样后送回实验室分析或现场直接测定等多种,分析方法以气相色谱、非分散红外等技术为主,

对气相色谱法使用的色谱分离柱、检测器没有限制，包括 FID、PID、ECD、MS 等检测器都有所涉及。标准编制组收集了 21 个可参考的国外标准，详见表 3。

表 3 国外关于固定污染源废气 VOCs 监测的方法标准一览表

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 应用场合 |
|----|-------------------|--|--|
| 1 | ISO 13199 | Stationary source emissions-Determination of total volatile organic compounds (TVOCs) in waste gases from non-combustion processes-Non-dispersive infrared analyser equipped with catalytic converter (非燃烧过程中释放的废气中总挥发性有机化合物 (TVOCs)的测定. 带有催化转化器的非分散红外法) | 适用于不含燃烧过程的固定污染源如喷涂或印刷行业的总挥发性有机物的连续或间歇性检测。 |
| 2 | ISO 25140 | Stationary source emissions-Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection (FID) (固定污染源废气 使用 FID 自动测定甲烷浓度) | 适用于废气排放中甲烷的测定。 |
| 3 | ISO 25139 | Stationary source emissions-Manual method for the determination of the methane concentration using gas chromatography (固定污染源废气气相色谱法实验室分析甲烷浓度) | 适用于废气排放中甲烷的测定。 |
| 4 | US EPA Method 18 | Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography (排气中的气态有机物的测定 气相色谱法) | 用于工业污染源废气中 VOCs 组分的定性和定量检测。 |
| 5 | US EPA Method 106 | Determination of Vinyl Chloride Emissions from Stationary Sources(固定污染源排气中氯乙烯的测定) | 适用于二氯乙烯, 氯乙烯, 聚氯乙烯生产过程中氯乙烯排放的测定。该方法不测量颗粒物中含有的氯乙烯。 |
| 6 | US EPA SW846 0030 | Volatile Organic Sampling Train (挥发性有机物采样系统) | 该方法描述了从危险废物焚烧炉废气排放口采集挥发性有机危害组分。 |
| 7 | US EPA SW846 0040 | Sampling of Principal Organic Hazardous Constituents from Combustion Sources Using Tedlar® Bags (使用泰德拉气袋采集燃烧排放源排气中主要有毒有害有机物的采样方法) | 该方法建立了标准化测试条件和样品处理程序, 适用于使用泰德拉气袋从危险废物焚烧炉和其他燃烧源等固定污染源排气筒中采集的 VOCs 样品。 |
| 8 | US EPA Method 25 | Determination of Total gaseous nonmethane organic emissions as carbon (总气态非甲烷有机物排放的碳测定) | 用于工业污染源废气中 VOCs 组分的总量检测。特别适用于焚烧法有机废气处理工艺。 |
| 9 | US EPA Method 25A | Determination of total gaseous organic concentration using a flame ionization analyzer (火焰电离分析仪测定总气态有机物浓度) | 用于连续测定工业污染源废气中 TOC 或 TCH 的排放浓度及总量。适用于主要含烷烃、烯烃及芳香烃的有机废气测定。 |

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 应用场合 |
|----|-------------------|---|---|
| 10 | US EPA Method 25B | Determination of total gaseous organic concentration using a nondispersive infrared analyzer (非分散红外分析仪测定总气态有机物浓度) | 用非分散红外分析仪连续测定污染源废气中 TOC 或 TCH 浓度及总量, 适用于主要含烷烃、烯烃及芳香烃的有机废气测定。 |
| 11 | US EPA Method 320 | Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (抽气式傅立叶红外法测定气态有机和无机废气排放) | 适用于中红外光谱区域吸收能量的气相有机化合物或无机化合物的分析, 约 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 或 $25\text{ }\mu\text{m} \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 。该方法用于测定多组分气相样品中的化合物特异性浓度。 |
| 12 | ALT-017 | Determination of gaseous organic compounds by direct interface gas chromatography-mass spectrometry (直接进样气相色谱-质谱法测定气态有机化合物) | 该方法适用于固定污染源排放气中 36 种特定挥发性有机化合物的测定。只要满足该方法中详细的性能标准, 有可能扩展到许多其他化合物。该方法适用于在适用的仪器操作条件下, 水分含量小于饱和值的非条件样品流的直接测量。 |
| 13 | PS-8 | Performance specifications for volatile organic compound continuous emission monitoring systems in stationary sources (固定污染源挥发性有机化合物连续排放监测系统的性能规范) | 本规范用于评估测量 VOC 的混合物并产生单个组响应值的连续排放监测系统, 包括用以评估 CEMS 在安装时或安装后不久以及在排放条例或许可证中规定的任何时候的可接受性。 |
| 14 | PS-8A | Specifications and Test procedures for total Hydrocarbon Continuous systems in stationary sources (固定污染源总烃连续监测系统的规范和测试程序) | 适用于安装在固定污染源上的碳氢化合物连续排放监测系统, 包括用于评估 CEMS 在安装时或在法规或许可中规定情况下的可接受性的程序。 |
| 15 | PS-9 | Specifications and Test procedures for gas chromatographic continuous emission monitoring systems in stationary sources (固定污染源气相色谱连续排放监测系统的规范和测试程序) | 适用于使用气相色谱测量气态有机化合物排放的连续排放监测系统, 包括旨在评估 CEMS 在安装时的可接受性的程序, 以及在条例或许可证中规定的任何时候。 |
| 16 | EN 12619 | Stationary source emissions -Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon - Continuous flame ionization detector method (固定源污染排放-总气态有机碳质量浓度的测定-连续火焰电离检测器法) | 适用于固定污染源低浓度总有机物测量 $0\text{ mg/m}^3 \sim 20\text{ mg/m}^3$ |
| 17 | EN 13526 | Stationary source emissions-Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon in flue gases from solvent using processes-Continuous flame ionization detector | 适用于固定污染源高浓度总有机物测量 $20\text{ mg/m}^3 \sim 500\text{ mg/m}^3$ |

| 序号 | 标准号 | 标准名称 | 应用场合 |
|----|--------------|--|---|
| | | method (固定污染源排放-溶剂使用工艺产生废气中的总气态有机碳质量浓度的测定-连续火焰电离检测器法) | |
| 18 | EN 13649 | Stationary source emissions-Determination of the mass concentration of the mass concentration of individual gaseous organic compounds-Activated carbon and solvent desorption method。(固定污染源排放—单项有机化合物的物质浓度的测定—活性碳和溶剂吸收法) | 该标准规定了火焰电离检测器 (FID) 方法, 用于测量固定污染源 (如废物焚烧炉和溶剂使用工艺的排放) 排放的气态有机物质的质量浓度 (TVOC), 浓度范围可达 1000 mg/m ³ 。 |
| 19 | JISB 7989 | 排ガス中の揮発性有機化合物 (VOC) の自動計測器による測定方法 Measuring method for volatile organic compounds in flue gas by analyzers (废气中挥发性有机化合物 (VOC) 使用自动仪器进行测量的方法) | 该标准适用于工厂中从各种制造工艺中排出气体中的挥发性有机化合物。采用气袋采集气体样品, 分析方法为氢火焰电离法 (FID)。 |
| 20 | JISK 0305 | 排ガス中のトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレン分析方法 Method for determination of trichloroethylene and tetrachloroethylene in flue gas (废气中三氯乙烯和四氯乙烯的测定方法) | 适用于工业废气排放中三氯乙烯与四氯乙烯的测定。 |
| 21 | 日本环境省告示 61 号 | 挥发性有机化合物浓度测定法 | 适用于挥发性有机物浓度测定, 可分为直接测定和稀释测定。 |

(2) 国外固定污染源 VOCs 采样方法的发展趋势

①关于 VOCs 采样和分析方法。固定污染源废气 VOCs 监测分析方法始终是国内外生态环境监测领域研究的重点。其中, 美国环保署关于固定污染源废气 VOCs 的采样和分析方法标准较多, 如气体样品中 VOCs 采集方法有玻璃瓶采样、气袋采样、吸附管采样、金属罐采样等, 可以从现场采样后送回实验室分析, 如 US EPA Method 18 和 US EPA Method 25, 也有现场直接采样连续测定和稀释后连续测定, 如 US EPA Method 25A 和 US EPA Method 25B。这些采样或现场测定方法可根据固定污染源排口废气温度、有机物极性和浓度、现场条件、成本等因素灵活选用^[28-31]。

②关于稀释采样法。鉴于固定污染源废气通常具有高温、高浓度等特性, 采用稀释采样法可在采样过程中降低气袋样品待测污染物浓度, 避免高浓度气体被气袋材质所吸附, 并在一定程度上降低废气温度, 同时经稀释后的样品气为正压, 也有利于后续采样及分析^[32-35], 故近年来稀释采样法得到了一定程度的发展, 该项技术在美国市场的占有率居于领先地位。欧盟在固定污染源在线监测领域, 对稀释抽取法也有较为成熟的应用, 在欧盟方法标准《Stationary source emissions-Determination of the mass concentration of the mass concentration of individual gaseous organic compounds - Activated carbon and solvent desorption method》(EN 13649-2014) 中就引入

了稀释法。EN 13649 还将稀释法分为动态稀释法和静态稀释法，动态稀释法是指利用射流原理连续对废气进行稀释，静态稀释法是指在一个惰性材质气袋中预先冲入已知体积干燥稀释气，然后加入已知体积废气。日本环境省告示 61 号《挥发性有机化合物浓度测定法》亦将挥发性有机物的测定分类直接测定和稀释测定两类，稀释测定适用于被测污染物浓度超过仪器测定范围的场合。

(3) 与本方法标准的关系

①现行标准主要借鉴了美国环保署方法标准 US EPA Method 18 的气袋直接采样法，对于当时国内在固定污染源废气直接采样法中通常使用的注射器和真空瓶等类型的采样容器是一个很好的替代，为规范应用《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）和《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）等涉及气态污染物采样的方法标准提供了最直接的技术支撑，并为后续制定固定污染源 VOCs 系列分析方法标准打下了基础。然而，虽然冷凝（除湿）采样技术在美国方法标准（如 US EPA SW846 0040）中已得到应用，但由于该技术对采样设备的技术条件有较高要求，故受当时国内污染源废气采样设备研发水平限制而未纳入现行标准中。随着固定污染源废气监测技术发展和相应采样设备研发水平提升，青岛崂应、青岛明华、青岛众瑞、武汉宏兴、杭州谱育等固定污染源废气采样设备的主要生产厂家均有性能较为完善的气袋真空箱采样装置供应（见表 6），部分产品已具备采样管全程伴热、自动采样和冷凝（除湿设备）等功能。此外，目前国内已有多款定型化的基于射流原理的动态稀释法采样装置面世（见表 7）。以上两种预处理方法及其相应设备的成功研发，为有效解决现行标准对于高温、高湿、高浓度废气应用的局限性创造了有利条件。

综上，本标准在修订过程中，将主要借鉴 US EPA SW 846 0040，以及 EN 13649、日本环境省告示 61 号《挥发性有机化合物浓度测定法》等标准，引入冷凝（除湿）法和稀释法等预处理方法，同时将国外相关方法标准中有关 VOCs 气袋采样法的质量控制要求和注意事项等内容引入本标准中。

3.2 国内相关采样方法研究

(1) 国内相关采样方法特点和应用情况

①生态环境监测行业相关采样方法

《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）和《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）2 个标准对于气态污染物采样的技术要求基本相同，并将挥发性有机物归入“气态污染物”一类，HJ/T 397-2007 只是对 GB/T 16157-1996 相关采样要求做了进一步细化。在 GB/T 16157-1996 中，图 28 吸收瓶或吸收管采样系统、图 29 真空瓶采样系统和图 30 注射器采样系统均适用于固定污染源废气中挥发性有机物采样。在 HJ/T 397-2007 中，在吸收瓶、吸附管、真空瓶和注射器之外，也提到了以气袋作为气态污染物的采样容器，但 HJ/T 397-2007 主要规范了基于前 4 种采样容器的采样方法，对基于真空箱采样原理的气袋采样方法并没有详细描述。此外，在 GB/T 16157-1996 和 HJ/T 397-2007 中还提到了废气采样中有关除湿装置的技术要求。然而，由于以上 2 个标准是综合性的废气采样技术规范，针对气态污染物的采样技术要求较为笼统，对废气中 VOCs 的采样方法并没有明确的针对性要求。

在实际工作中，使用真空瓶法采样时，采样位置需在管道的正压或常压区域，现场布点采样会受到一定的条件限制；注射器法采样存在容器气密性差、样品不便运输和保存期短等缺点。而气袋采样法在操作便捷性和样品保存时间等方面具有明显优点，已有多个固定污染源废气 VOCs 监测方法标准和技术规范引用了 HJ 732-2014（如表 4 所示）。《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）由于发布时间远远早于 HJ 732-2014，受当时的采样技术条件所限，该标准只规定了注射器采样法，但仍然允许样品保存在铝箔复合贮气袋（当时聚氟材质气袋在国内尚未普及使用）。

当烟道内水分含量较高时，可能存在少量水溶性的极性 VOCs 物质溶解于水中，形成类似水颗粒物的不均匀分布现象。因此，GB/T 16157-1996 的 9.2.1.3 和 HJ/T 397-2007 的 8.2.1.3 分别规定：包括有机物在内的某些污染物，在不同烟气温度下，或以颗粒物或以气态污染物形式存在。采样前应根据污染物状态，确定采样方法和采样装置。如系颗粒物则按颗粒物等速采样方法采样。由于本标准规定，在气态污染物采样时，采样管路系统需加热到 120 °C，采样头与废气样品接触时可将水颗粒气化，因此可以使用恒流采样方式采集气袋样品。此外，经调研国内相关仪器，目前尚无通过间接方式（真空负压原理）实现等速和分流采样的气袋采样设备。

表 4 国内固定污染源废气 VOCs 监测方法标准和技术规范引用 HJ 732 的情况

| 标准号 | 标准名称 | 采样方法 |
|-------------------|--|---|
| HJ 734-2014 | 《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》 | 使用吸附管直接采集固定污染源废气中挥发性有机物（或先用气袋采集，然后再将气袋中的气体采集到固体吸附管中），将吸附管置于热脱附仪中进行二级热脱附。 |
| HJ 38-2017 | 《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》 | 用气袋或注射器采集固定污染源废气。 |
| HJ 1006-2018 | 《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》 | 用气袋采集固定污染源废气中挥发性卤代烃。 |
| HJ 1078-2019 | 《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》 | 用气袋采集固定污染源废气中含硫有机化合物。 |
| HJ 1261-2022 | 《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》 | 用气袋采集固定污染源废气中苯系物，包括苯、甲苯、乙苯、邻、间、对-二甲苯、异丙苯、苯乙烯。 |
| DB 37/T 4433-2021 | 《固定污染源废气挥发性有机物的测定 气袋/真空瓶采样 气相色谱-质谱法》 | 用气袋或真空瓶采集固定污染源废气中氯乙烯等 42 种挥发性有机物，气相色谱-质谱法定量分析。 |
| DB 11/T 1484-2017 | 《固定污染源废气挥发性有机物监测技术规范》 | 规定了固定污染源废气中挥发性有机物监测过程中的项目确定原则、分析方法选择、采样技术要求、安全防护、样品运输与保存、结果计算与表示、质量保证和质量控制要求等技术内容。其中，有组织排放废气采集引用了 HJ 732，但在样品容器要求、样品采集方面有更为细化的规定。 |
| DB 13/T 5500-2022 | 《固定污染源挥发性有机物核查与监测技术指南》 | 规定了固定污染源挥发性有机物（VOCs）核查与监测的基本要求、工作阶段、工作准备、具体要求 |

| 标准号 | 标准名称 | 采样方法 |
|-----|------|--|
| | | 及方法，以及核查与监测报告的要求。其中，有组织排放 VOCs 采样引用了 HJ 732。 |

②其他行业或领域的气体采样方法标准



标准编制组通过检索国家或地方标准化服务官方网站，收集了涉及气体样品采集的国家标准和其他行业标准，主要有《气体分析 室内挥发性有害有机物的测定 SUMMA 罐-硅烷化管采样/气相色谱-质谱联用 (GC/MS) 法》(GB/T 37185-2018)、《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》(GBZ 159-2004)、《土壤质量 土壤气体采样指南》(GB/T 36198-2018)、《温室气体玻璃瓶采样方法》(QX/T 164-2012)，以上标准分别规定了室内空气、工作场所空气、土壤环境气体、环境空气(温室气体)等不同环境介质中气体样品采集技术要求，均不涉及固定污染源废气。与本标准关系较为密切的标准有《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》(GBZ 159-2004)，该标准术语 3.4 定义的空气收集器包含了大注射器、采气袋、各类气体吸收管及吸收液、固体吸收剂管、无泵型采样器、滤料及采样夹和采样头等，采样容器与生态环境监测行业使用的采样容器基本相似，但因为不同行业标准的适用范围不同，对采样频次、采样点位和采样方法等部分的技术规定与生态环境监测行业存在较大差异，并且因为该规范也是一个综合性标准，并未对采气袋方法有特别明确的技术规定，因而对本标准修订的借鉴意义不大。



(2) 国内固定污染源废气采样设备研发进展

①真空箱采样器

用于固定污染源废气气袋直接采样的装置是真空箱采样器，主要供应商有青岛崂应、青岛明华、青岛众瑞、武汉宏兴等，容积为 5 L~15 L，采样流量为 0.01 L/min~8 L/min，精确度不低于 2.5%，配有符合 VOCs 采样要求的采样管和伴热管，具备自动气密性检查和气袋清洗，以及分档进样流量控制等功能。不同品牌的真空箱采样器性能指标简介和图示见表 5。

表 5 污染源废气真空箱采样器产品简介

| 序号 | 品牌和型号 | 基本性能指标 | 图示 |
|----|---------------------------|---|---|
| 1 | 青岛崂应 3036 型大容量真空箱气体采样器 | 采样管和真空箱连接伴热管，采用高负载大流量采样泵，可以自由调节采样流量大小，可容纳 1 L~12 L 的采样气袋。采样器附带电子制冷装置。 |  |
| 2 | 青岛明华 MH 3052 型真空箱气体采样器 | 进气气路和伴热管全程加热，进样流量最大 8 L/min (5 档可选)，自动进行气密性检查、气袋清洗和采样，可采用手机或者远程客户端控制采样，最大气袋容量 10 L。采样器附带电子制冷装置。 |  |

| 序号 | 品牌和型号 | 基本性能指标 | 图示 |
|----|-------------------------------|--|--|
| 3 | 青岛众瑞 ZR-3730 型真空 箱气袋采样器 | 真空箱采用一体化设计，四档位调速以满足不同污染物采样要求，自动进行气密性检查、气袋清洗和采样，进样流量（最大 4 L/min），采样负压 >-16 kPa，最大气袋容量 4 L。 |  |
| 4 | 武汉宏兴 HX-301 型 VOCs 采样系统 | 采样管全程加热，加热温度连续可调，配有 1.5 m 保温管，自动进行气密性检查、气袋清洗和采样，进样流量（最大 5 L/min），采样负压 >-20 kPa，最大气袋容量 8 L。 |  |

②冷凝（除湿）装置

GB/T 16157-1996 的 9.3.3 对“除湿和气液分离”提出了技术要求，目前国产废气采样设备中，除湿装置多为玻璃管形式的气液分离器，该分离器可使废气中的水分截留在玻璃管中，保证样品传输管线无冷凝水，气袋样品中无液滴，但在瞬时采样中，该分离器对 150 °C 以上高温气体样品的冷却效果不明显。随着气体制冷在制冷原理和设备研发两方面的技术进步，青岛明华、青岛崂应等专注于固定污染源废气现场监测仪器和采样设备研发的国产仪器供应厂家已成功研发了基于半导体电子制冷原理的冷凝（除湿）装置，并将采样管路和冷凝（除湿）装置集成为一体化的采样系统。如明华（MH 系列）废气预处理器，由采样管、冷凝器和储水瓶组成，具有前端加热和后端制冷功能，采样管加热温度在 100 °C~160 °C 范围内任意设置，制冷温度可在 0 °C~4 °C（ ± 2 °C）范围内任意设置，制冷时间小于 15 min，出口废气露点温度可控制在 4 °C 以下。因此，标准编制组计划将玻璃管形式的气液分离器和可控温调温的电子制冷设备一并引入修订标准中，一是可实现气体样品的除湿干燥，但更重要的是可实现高温气体的冷凝降温，扩大气袋采样法的应用范围。

③动态稀释装置

动态稀释装置是基于射流原理，用一定压力的高纯氮气或除烃空气定比例稀释排气筒内废气，降低气体样品温度、水分含量和待测污染物浓度，采集至气袋或现场直接测试。目前国内市场上有商品化的动态稀释装置主要有中兴仪器（DS201M 型）、上海贝瑟（JD-ASI-50 型）、美国热电（EPM.300 型）、南京兆博（SL0510 型）等品牌（见表 6）。

表 6 污染源废气动态稀释装置产品简介

| 序号 | 品牌和型号 | 基本性能指标 | 图示 |
|----|-----------------------|----------------|--|
| 1 | 中兴仪器 (DS201M 型) | 稀释比 30:1~150:1 |  |
| 2 | 上海贝瑟 (JD-ASI-50 型) | 稀释比 95:1~110:1 |  |
| 3 | 美国热电 (EPM.300 型) | 稀释比 95:1~150:1 |  |
| 4 | 南京兆博 (ZOBO SL-50) | 稀释比 90:1~110:1 |  |

(3) 与本方法标准的关系

本方法标准的修订主要体现在对气袋采样系统的改进。得益于当前固定污染源废气现场监测和采样设备研发水平的快速发展，真空箱采样器、冷凝（除湿）装置和动态稀释装置等关键采样设备均可实现国产化，或是通过国产及进口零部件组装得到。目前国内市场上已有多种品牌的自动真空箱采样设备可供选择，有助于进一步提高气袋采样过程的质控水平。本次标准修订一是在气袋采样系统中串联冷凝（除湿）设备，以实现废气中气液分离或大幅降低废气温度的效果；二是引入动态稀释装置，可显著降低待测污染物浓度和气体样品温度，有望将 HJ 759 等仅适用于环境空气 VOCs 分析的方法标准，以及便携式气质联用仪的应用范围扩展到固定污染源废气样品的现场监测中。

本标准修订不仅是对现行标准的补充和优化，也为执行《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）和《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）等标准提供必要的技术支撑。

3.3 文献资料研究

(1) 国内外文献资料中关于 VOCs 采样和分析的研究进展

通过对国内文献资料的收集分析，国内各高校、科研院所和生态环境监测机构等也广泛开展了有关污染源废气 VOCs 采样和分析方法的研究^[36-42]，但很多科研项目是对自采样到实验室分析的全过程研究，并且研究重点往往着眼于环境空气和废气中 VOCs 组分实验室分析方法，而对于固定污染源废气现场采样方法及采样过程质量控制研究报告并不多，相关研究情况见表 7。

表 7 废气中 VOCs 采样及测定的相关研究报道

| 作者 | 采样方法 | 测定方法 | 性能指标/研究结论 |
|-----|-------------|--------------------|--|
| 钱玉亭 | 气袋 | 捕集管富集/气相色谱质谱法 | 检出限为 0.004 mg/m ³ ~0.094 mg/m ³ ，低浓度相对标准偏差在 0.43%~8.38%之间，高浓度相对标准偏差在 1.92%~25.1%之间。 |
| 李光辉 | 罐 | 预浓缩/气相色谱质谱-FID 联用法 | 方法检出限为 0.01 μg/m ³ ~0.38 μg/m ³ ，定量下限为 0.03 μg/m ³ ~1.51 μg/m ³ ；低、中、高 3 个加标水平的回收率为 76.4%~110%，相对标准偏差为 0.30%~6.0%。 |
| 陈海秀 | 固相吸附 | 热脱附/气相色谱-质谱法 | 当采样体积为 300 ml 时，50 种化合物的检出限为 0.0003 mg/m ³ ~0.0096 mg/m ³ ，测定下限为 0.0011 mg/m ³ ~0.0384 mg/m ³ ，相对标准偏差 (RSD) <15.98%，加标回收率为 78.15%~120.9% |
| 宋晓娟 | 气袋 | 低温浓缩-气相色谱/质谱法 | 室内与室间精密度均小于 5%，便于实现推广应用。气体进样量为 5.0 ml 时，目标物的检出限在 6.34 μg/m ³ ~12.62 μg/m ³ ，可以满足废气监测的要求。 |
| 王雪飞 | 气袋、注射器 | 双通道双填充柱测定 | 总烃精密度为 0.4%~1.3%，甲烷精密度为 0.3%~1.1%，总烃准确度为-5.5%~1.9%，甲烷准确度为-2.1%~1.9%，总烃加标回收率为 94.7%，甲烷加标回收率为 92.7%。 |
| 万婷婷 | 气袋、注射器 | 双通道双填充柱测定 | 根据污染源实际状况，可选择动力采样或玻璃注射器手动采样；气体样品保存在惰性气袋中比玻璃注射器更好。 |
| 陈浩 | 气袋 | 电子制冷浓缩-气相色谱-质谱法 | 方法检出限为 0.10 nmol/mol，实验相对标准偏差范围在 2.01%~7.89%，相对误差范围在 0.2%~14.0%，并具有较高回收率。 |
| 冯媛 | 固相吸附 (活性炭管) | 吸附/解吸-气相色谱法 | 7 种物质标准曲线相关系数为 0.9998~0.9999，相对标准偏差为 1.1%~3.2%，检出限为 0.004 mg/m ³ ~0.014 mg/m ³ ，7 种物质的解吸效率为 83.1%~105.1%。 |
| 慈晓琳 | 固相吸附 (活性炭管) | 吸附/解吸-气相色谱法 | 臭气中检出 11 种 VOCs，线性相关系数 R ² 均大于 0.99，相对标准偏差为 3.0%~4.7%，除了苯乙烯、α-甲基苯乙烯和 4-甲基苯乙烯的解吸效率依次分别为 72%、74%和 66%，其他挥发性有机物的解吸效率均为 91%~100%。 |

国外文献中^[24-31,43-44]，标准编制组主要收集了美国、日本等国家环境科学领域有关废气 VOCs 监测、采样和分析的标准原文和专业期刊文献。其中，日本对于固定污染源废气 VOCs 样品采集已遍使用了气袋法技术，特别是在研制不同材质和不同规格气袋方面有深入研究，在气袋产品市场供应方面也有非常完善的供应链。根据日本环境检测机构相关实验结果，气袋中

样品浓度在 8 h 内衰减约 10%，24 h 内衰减约 15%，48 h 衰减约 15%~20%。因此，日本基于自身环境样品实验室分析的可操作性考虑，气袋从采样到分析的时间原则上以 8 h 为限，最长不超过 24 h。此外，国内外在颗粒物和气体动态稀释法采样技术研究和设备研发方面也有大量文献报道，通过文献研究发现，目前在污染源废气监测中的应用主要有四类：一是自上世纪 70 年代起，出于 PM_{2.5} 源解析的需要，国内外众多学者均搭建了稀释通道采样器，用于固定污染源细颗粒物源谱样品的采集；二是根据法规需求，稀释采样法已是中、美、欧等国家和组织法规对于移动源颗粒物采样和测试的标准方法；三是在污染源连续监测技术领域得到广泛应用，根据美国 EPA 的统计，美国电力行业中稀释抽取系统占据了超过 80% 的份额；四是部分国家在固定污染源废气的挥发性有机物采样和现场测试中已开始应用稀释采样法技术，欧盟 EN 13649-2014 亦规定了动态采样采集挥发性有机物样品的具体步骤。

(2) 与本方法标准的关系

上述文献资料中涉及污染源废气中挥发性有机物组分和非甲烷总烃的采样和分析，采样方法主要有气袋或注射器采样法、固相吸附法、罐采样法等，文献中关于气袋采样法与本标准内容基本一致，但标准编制组将针对废气样品具有高温、高湿、高浓度的特性，深入研究将冷凝（除湿）直接采样法和稀释采样法等多种预处理方法引入修订标准的可行性，并在标准适用范围、采样系统性能要求、现场采样、样品保存、质量保证与质量控制、注意事项等方面进行了优化和补充，使气袋采样法在实际工作中的应用更为规范。

4 标准修订的基本原则和标准适用范围

4.1 标准修订的基本原则

本标准按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）、《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）等文件和标准的要求，以及国内外相关参考文献资料。标准修订的基本原则如下：

- (1) 方法在实际使用中可满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求；
- (2) 方法可靠，满足必要的方法特性指标的要求；
- (3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准修订的技术路线

(1) 标准修订拟采用的技术思路

针对现行标准应用中存在的瓶颈问题，通过查阅文献资料和开展调查研究，标准编制组梳理了当前气袋法采样的主要制约因素，同时根据当前固定污染源废气采样技术发展水平、采样设备和气袋市场供应情况，确定标准修订过程中的技术突破方向和可采用的最新技术手段。修订技术思路的主要内容有：

①通过引入冷凝（除湿）和稀释等预处理方法，可突破现行标准限制范围，将气袋法采样的应用范围扩展至高温、高湿和高浓度的污染源废气。

②通过条件试验，进一步细化了气袋材质的选择，明确了对气袋基本性能的质量要求。

③对气袋采样系统进行优化改进：分别确定采样管线、真空负压装置、冷凝（除湿）设备、加热装置和稀释采样系统的技术性能要求，重点研究采样系统各部件材质对 VOCs 空白本底的影响。

④对质量保证和质量控制的研究：进一步明确气袋样品在运输和保存、分析前准备等环节的质量控制要求，如气袋清洗和抽检、气袋加热释放检查等，增加了现场采样安全防护、气袋样品保温要求、方法限制说明等注意事项。

（2）标准修订研究技术路线

本标准修订研究的技术路线如图 2 所示。

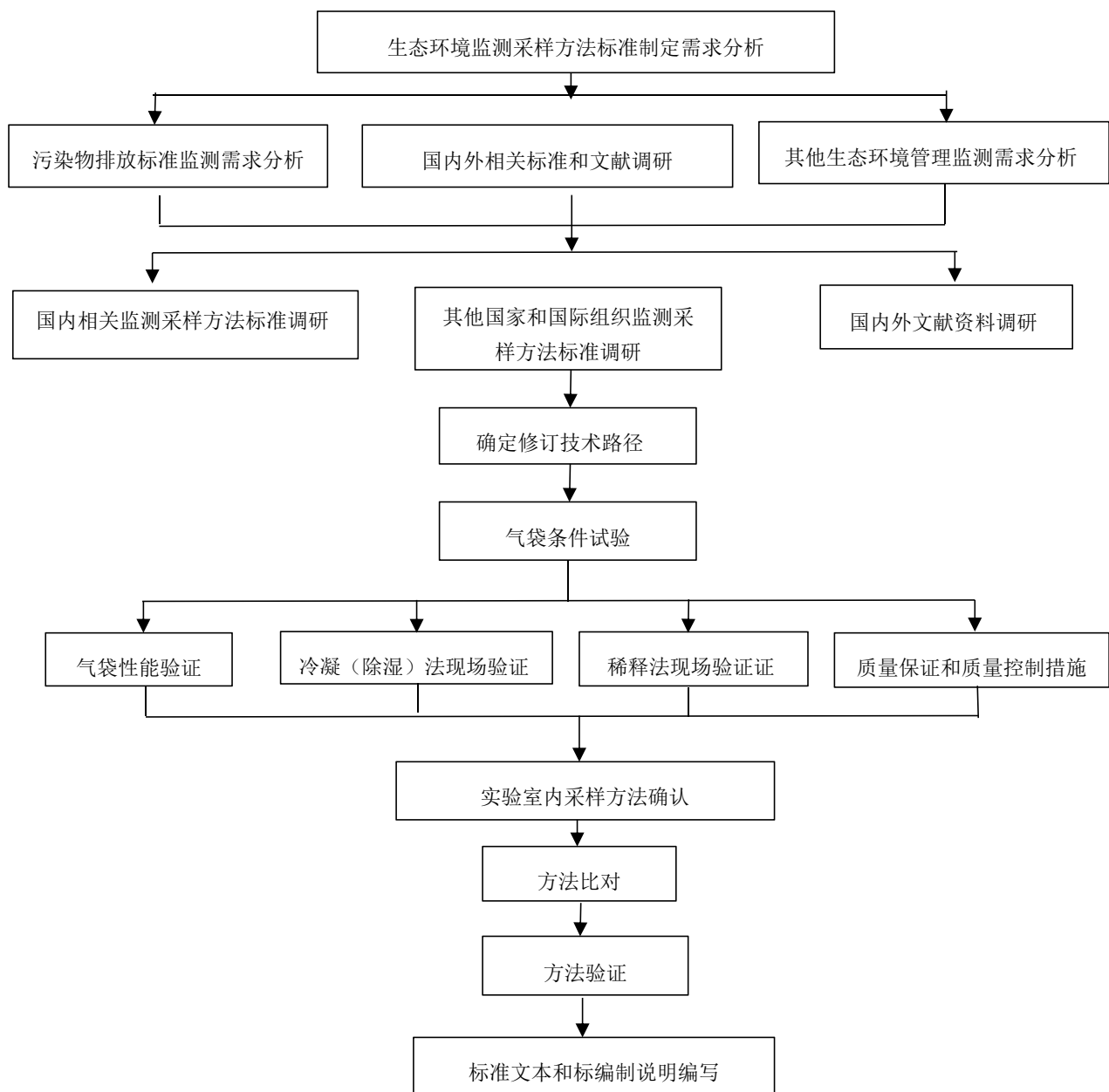


图2 标准修订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

(1) 标准的适用范围

本标准规定了固定污染源废气中挥发性有机物的气袋采样法。

本标准适用于固定污染源废气中非甲烷总烃和挥发性有机物组分的现场采样。适用于本方法的挥发性有机物应满足在方法规定的分析时效内气袋保存回收率不低于 70%的要求。(2) 目标化合物的确定

参考现行标准中确定的目标化合物，根据不同材质气袋中挥发性有机物保存回收率试验，结合对相关分析方法标准和文献研究，基于以下原因对目标化合物名单进行必要的删减和增补：

①气袋法采样不再适用于沸点高于 170℃的挥发性有机物，建议改用吸附剂法采样。调整原因：a.US EPA 0040 规定的目标化合物沸点均在 120℃以下；b.高沸点的氯苯类化合物和多环芳烃类化合物（例如萘和六氯-1,3-丁二烯）在不同材质气袋中的保存回收率普遍较低，保存时间较短，定量分析结果的准确性不理想。c.对于氯苯类化合物和多环芳烃类化合物，已有《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 1079-2019）和《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 647-2013），前者可使用吸附剂采样，后者可使用吸附剂采集气态污染物，并用石英滤膜采集颗粒态污染物。

②删除丙烯腈。虽然丙烯腈的沸点不高，但根据《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》（HJ/T 37-1999），丙烯腈采用吸附剂采样，不再列入本标准目标化合物名单中。

③增补乙酸丁酯。根据前期问卷调研的反馈结果，在实际监测工作中对乙酸丁酯有监测需求。根据相关标准气体试验结果，乙酸丁酯在气袋中保存时间较稳定，可以列入本标准目标化合物名单中。

本标准确定的 VOCs 目标化合物共计 57 种，修订前后的目标化合物变化情况见表 8。

表 8 修订前后目标化合物变化情况

| 序号 | 化合物名称 | 化学文摘号 | 沸点（℃） | 修订变化 |
|----|---------------------|----------|-------|------|
| 1 | 丙烯 | 115-07-1 | -47.4 | 保留 |
| 2 | 二氯二氟甲烷 | 75-71-8 | -29.8 | 保留 |
| 3 | 一氯甲烷 | 74-87-3 | -23.7 | 保留 |
| 4 | 1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷 | 76-14-2 | 3.8 | 保留 |
| 5 | 氯乙烯 | 75-01-4 | -13.9 | 保留 |
| 6 | 1,3-丁二烯 | 106-99-0 | -4.5 | 保留 |
| 7 | 一溴甲烷 | 74-83-9 | 3.6 | 保留 |
| 8 | 氯乙烷 | 75-00-3 | 12.3 | 保留 |
| 9 | 丙烯醛 | 107-02-8 | 52.5 | 保留 |
| 10 | 丙酮 | 67-64-1 | 56.53 | 保留 |

| 序号 | 化合物名称 | 化学文摘号 | 沸点 (°C) | 修订变化 |
|----|---------------------|------------|------------|------|
| 11 | 一氟三氯甲烷 | 75-69-4 | 23.8 | 保留 |
| 12 | 异丙醇 | 67-63-0 | 82.45 | 保留 |
| 13 | 1,1-二氯乙烯 | 75-35-4 | 31.2 | 保留 |
| 14 | 二硫化碳 | 75-15-0 | 46.5 | 保留 |
| 15 | 二氯甲烷 | 75-09-2 | 39.75 | 保留 |
| 16 | 1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷 | 76-13-1 | 46.5 | 保留 |
| 17 | 反-1,2-二氯乙烯 | 156-60-5 | 47.5 | 保留 |
| 18 | 1,1-二氯乙烷 | 75-34-3 | 83.5 | 保留 |
| 19 | 甲基叔丁基醚 | 1634-04-4 | 142~143 | 保留 |
| 20 | 乙酸乙烯酯 | 108-05-4 | 72-73 | 保留 |
| 21 | 2-丁酮 | 78-93-3 | 79.6 | 保留 |
| 22 | 顺-1,2-二氯乙烯 | 156-59-2 | 47.7 | 保留 |
| 23 | 正己烷 | 110-54-3 | 69 | 保留 |
| 24 | 氯仿 | 67-66-3 | 61.2 | 保留 |
| 25 | 乙酸乙酯 | 141-78-6 | 77 | 保留 |
| 26 | 四氢呋喃 | 109-99-9 | 66 | 保留 |
| 27 | 1,2-二氯乙烷 | 107-06-2 | 83.5 | 保留 |
| 28 | 1,1,1-三氯乙烷 | 71-55-6 | 74.1 | 保留 |
| 29 | 苯 | 71-43-2 | 80.1 | 保留 |
| 30 | 四氯化碳 | 56-23-5 | 76.8 | 保留 |
| 31 | 环己烷 | 110-82-7 | 80.7 | 保留 |
| 32 | 1,2-二氯丙烷 | 78-87-5 | 96.8 | 保留 |
| 33 | 一溴二氯甲烷 | 75-27-4 | 87 | 保留 |
| 34 | 三氯乙烯 | 79-01-6 | 87.1 | 保留 |
| 35 | 1,4-二噁烷 | 123-91-1 | 100~102 | 保留 |
| 36 | 甲基丙烯酸甲酯 | 80-62-6 | 100~101 | 保留 |
| 37 | 正庚烷 | 142-82-5 | 98.42 | 保留 |
| 38 | 顺-1,3-二氯丙烯 | 10061-01-5 | 108.4±15.0 | 保留 |
| 39 | 4-甲基-2-戊酮 | 108-10-1 | 117~118 | 保留 |
| 40 | 反-1,3-二氯丙烯 | 10061-02-6 | 108.4±15.0 | 保留 |
| 41 | 1,1,2-三氯乙烷 | 79-00-5 | 114 | 保留 |
| 42 | 甲苯 | 108-88-3 | 110.4 | 保留 |
| 43 | 2-己酮 | 591-78-6 | 117~118 | 保留 |

| 序号 | 化合物名称 | 化学文摘号 | 沸点 (°C) | 修订变化 |
|----|--------------|----------|-------------|------|
| 44 | 二溴一氯甲烷 | 124-48-1 | 121.3~121.8 | 保留 |
| 45 | 1,2-二溴乙烷 | 540-49-8 | 131~132 | 保留 |
| 46 | 四氯乙烯 | 127-18-4 | 121.2 | 保留 |
| 47 | 乙苯 | 100-41-4 | 136.2 | 保留 |
| 48 | 间/对二甲苯 | 108-38-3 | 139 | 保留 |
| 49 | | 106-42-3 | | |
| 50 | 三溴甲烷 | 75-25-2 | 149.5 | 保留 |
| 51 | 苯乙烯 | 100-42-5 | 146 | 保留 |
| 52 | 1,1,2,2-四氯乙烷 | 79-34-5 | 146.5 | 保留 |
| 53 | 邻二甲苯 | 95-47-6 | 144.4 | 保留 |
| 54 | 对乙基甲苯 | 622-96-8 | 161.7±10.0 | 保留 |
| 55 | 1,3,5-三甲苯 | 108-67-8 | 166.7±20.0 | 保留 |
| 56 | 1,2,4-三甲苯 | 95-63-6 | 168 | 保留 |
| 57 | 乙酸丁酯 | 123-86-4 | 125~126 | 增补 |
| / | 氯苯 | 108-90-7 | 132.2 | 舍弃 |
| / | 氯化苧 | 100-44-7 | 175~179 | 舍弃 |
| / | 1,3-二氯苯 | 541-73-1 | 172~173 | 舍弃 |
| / | 1,4-二氯苯 | 106-46-7 | 174.1 | 舍弃 |
| / | 1,2-二氯苯 | 95-50-1 | 180.4 | 舍弃 |
| / | 1,2,4-三氯苯 | 120-82-1 | 211.4±20.0 | 舍弃 |
| / | 萘 | 91-20-3 | 217.9 | 舍弃 |
| / | 六氯-1,3-丁二烯 | 87-68-3 | 210~220 | 舍弃 |
| / | 丙烯腈 | 107-13-1 | 77.35 | 舍弃 |

5.2 方法原理

现行标准的方法原理为：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。修订标准将方法原理为：排气筒排放的废气经直接采集，或冷凝（除湿）、定比例稀释等预处理后采集并保存在气袋中。

修订标准提供了直接采样法和稀释采样法，并在直接采样法中引入冷凝（除湿）预处理方法。冷凝（除湿）法主要针对高温高湿废气，在原有采样系统的样品传输管线后串联一个冷凝（除湿）装置，通过冷凝（除湿）方式降低废气温度和水分含量，该过程不改变基于真空负压原理的常规气袋采样方法。稀释采样法是一种完全有别于传统气袋采样方法原理的新方法，该方法基于射流原理，用一定压力的高纯氮气定比例稀释排气筒内废气，在确定的压力下，通过限流孔的样品气产生恒流，获得并保持稳定的稀释比，稀释比可通过更换限流孔或调节稀释气压力而改变。稀释采样法可降低废气中污染物浓度，并可有效降低废气温度，稀释后气体既可采集至气袋，也可连接便携式仪器进行现场测试。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

(1) 气袋

①气袋本体及其构件的材质均应化学惰性优良，具有低吸附、低气体渗透率、低本底等特性，气袋本体宜使用聚全氟乙丙烯（Fluorinated ethylene propylene, FEP）、聚乙烯醇复合物（Polyvinyl alcohol, PVA）、聚对苯二甲酸乙二酯（Polyethylene terephthalate, PET）、聚氟乙烯（Polyvinyl fluoride, PVF）等材质，气袋阀体宜使用聚四氟乙烯材质，密封圈宜使用氟橡胶材质。其他材质的气袋按本标准规定进行质控检查和保存回收率试验并满足相关要求后也可使用。

②气袋容量应满足相关分析方法对气体样品体积的要求，以及重复分析等质控要求，宜大于等于 1 L。

注：日常备用的气袋应避光保存，保存场所环境应注意避免受挥发性有机物的干扰。

(2) 气袋保存容器

应具有一定的机械强度，且便于避光保存和运输样品。

(3) 辅助气体

①高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

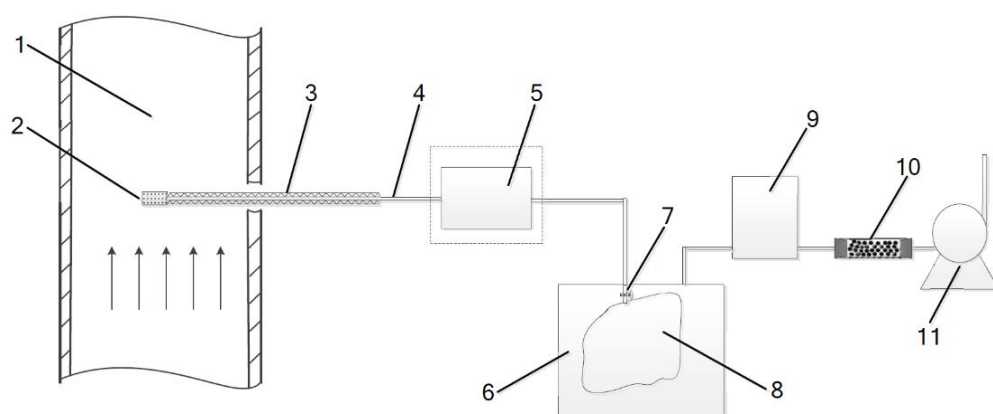
②除烃空气：总烃含量（含氧峰） $\leq 0.40 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）。

5.4 仪器和设备

(1) 直接采样法采样系统

①概述

直接采样法采样系统由采样管线和真空负压系统等部分组成，如图 3 所示。根据废气温度、水分含量和待测物质特点，必要时可在气袋采样箱前串联冷凝（除湿）装置，对废气样品进行必要的预处理。



1—排气筒；2—颗粒物过滤器；3—采样管；4—样品传输管线；5—冷凝（除湿）装置（需要时）；
6—气袋采样箱；7—气袋阀体；8—气袋；9—控制设备；10—活性炭过滤器；11—抽气泵。

图 3 气袋采样系统组成示意图

②采样管线

a.采样管线主要包括颗粒物过滤器、采样管和样品传输管线。采样管应具备加热和保温功能，加热温度不低于 120 °C并可显示和调节。采样管应方便拆卸和清洗。采样管内壁应耐高温、防腐蚀，宜使用不锈钢、石英玻璃或聚四氟乙烯材质，管线接头宜选用不锈钢快速接头。采样管前端加装便于更换或清洗的颗粒物过滤器。

③真空负压系统

a.真空负压系统由气袋采样箱、抽气泵和控制设备等部分组成。

b.气袋采样箱应具有足够的机械强度，能够形成不小于 15 kPa 的负压，宜使用工程塑料或不锈钢材质。箱体面板上宜开设视窗，便于观察整个采样过程。

c.抽气泵至少能够提供 0.1 L/min~1.0 L/min 的流量，抽气能力应能克服排气筒及采样系统阻力，不小于 10 kPa，并具有排气功能。

d.控制设备应具备以下功能：设置并显示气密性检查、采样流量、加热温度、制冷温度（需要时）、采样时间、采样地点和样品编号等关键参数，有数据记录、存储和断电保护等功能。

④冷凝（除湿）装置

a.冷凝（除湿）装置可选用不含固相除水剂的玻璃气液分离器或电子制冷设备，气路部分和连接部件宜使用石英玻璃、聚四氟乙烯或经惰性化处理的不锈钢等材质，并且方便拆卸和清洗。

b.电子制冷设备的制冷温度应能控制在 0 °C~4°C，温度变化控制在±2 °C以内，冷凝后的废气实际温度能够在设备中显示。

注：用于含湿气体除湿干燥时，可选用气液分离装置或电子制冷设备；用于 150 °C 以上高温气体冷凝降温时，宜选用电子制冷设备。

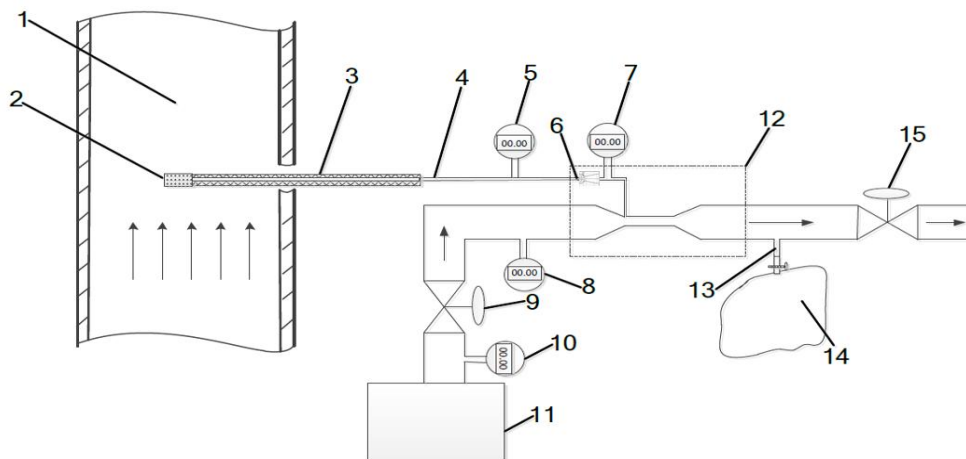


图 4 气液分离装置（左）和电子制冷设备（右）示意图

(2) 稀释采样法采样系统

①概述

稀释采样法采样系统由采样管线、限流孔、氮气钢瓶、稀释装置和排空阀等部分组成，如图 5 所示。图中关于采样管线各部件的性能要求与直接采样法采样系统的要求相同。



1—排气筒；2—颗粒物过滤器；3—采样管；4—样品传输管线；5、7、8、10—压力计；
6—限流孔；9—调节阀；11—氮气钢瓶；12—稀释装置；13—稀释后气体采样口；
14—气袋；15—排空阀。

图 5 稀释采样系统组成示意图

②压力计

图 5 中，5 号压力计和 7 号压力计分别用于计量采样管前端过滤探头负载和稀释装置射流负压，范围在 $-101.0 \text{ kPa} \sim 0.0 \text{ kPa}$ ，准确度 $\pm 0.1\%$ 。8 号压力计用于计量稀释装置压力，范围在 $-0.1 \text{ MPa} \sim 1.0 \text{ MPa}$ ，准确度 $\pm 1\%$ ；10 号压力计用于计量氮气钢瓶的输出压力，范围在 $0 \text{ MPa} \sim 0.6 \text{ MPa}$ ，准确度 $\pm 4\%$ 。

(3) 样品加热装置

能将气袋样品均匀加热到设定温度值的加热装置，温度控制精度为 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。加热装置宜具备可视观察孔。

5.5 采样

(1) 采样点位布设

按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 等标准的规定，确定采样点位。

(2) 采样前准备

①固定污染源废气排放特征包括废气温度、水分含量、待测物质组分和浓度水平等各项指标。不同治理技术对废气温度和水分含量有显著影响，采用多种治理技术的，废气排放特征通常取决于最后一治理技术。监测前应结合环评报告、排污许可、自行监测等资料，对污染源的行业分类、主要原辅料、工艺过程、治理技术等背景情况进行预调查，初步判断废气中挥发性有机物的组分类别、浓度水平，以及废气温度和水分含量等排放特征，并基于废气排放特征选择适用的气袋采样方式，必要时可在正式监测前进行预采样或使用便携式监测设备进行初测。

②通常情况下可使用直接采样法；当废气中水分含量在 15%（体积百分数，下同）及以上，并且待测物质为非水溶性 VOCs 组分时，可使用串联冷凝（除湿）装置的直接采样法；当废气温度高于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，应根据待测物质组分性质和预估浓度水平，选择使用串联冷凝（除湿）装

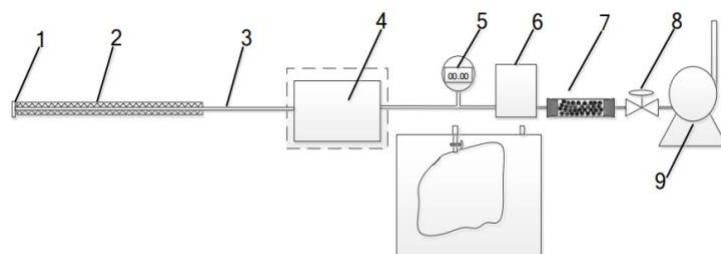
置的直接采样法或稀释采样法；若废气中待测物质预估浓度可能超出分析方法的校准曲线范围，可使用稀释采样法，或按分析方法的规定执行。使用稀释采样法时，应根据预估的废气中待测物质浓度水平以确定适当的稀释比，避免因过度稀释导致样品中待测物质浓度低于方法测定下限。

注 1：在本标准适用范围内，串联冷凝（除湿）装置的直接采样法不适用于含有丙烯醛、丙酮、异丙醇、1,4-二噁烷、四氢呋喃、2-丁酮等水溶性较强的 VOCs 组分的高湿气体样品采集。

注 2：稀释采样法不适用于水分含量高于 15% 的高湿气体中 VOCs 组分样品采集。

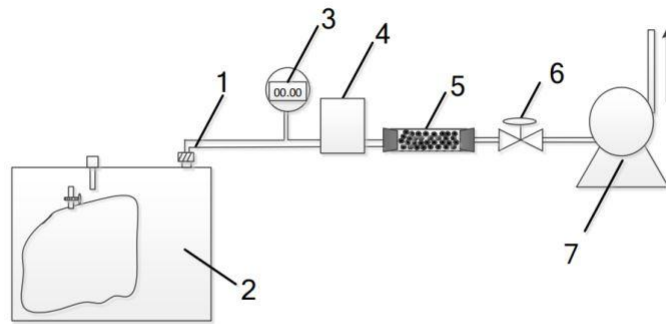
（3）采样系统气密性检查

①直接采样法采样系统气密性检查：该气密性检查包括采样管线和气袋采样箱 2 个部分。采样管线的气密性检查步骤为：按照图 6 连接各部件，使用密封堵头封堵采样管进气口，样品传输管线出气口接 1 个调节阀，调节阀一端接压力计，另一端连接抽气泵，跳开气袋采样箱，启动抽气泵开始抽气，使压力计读数达到 -13 kPa ，关闭调节阀，待压力计读数稳定后开始计时，1 min 内压力下降不超过 0.15 kPa ，视为采样管线不漏气，检查合格；否则需分段检查采样管线是否有连接漏气，确认无误后重新进行气密性检查，直至检查合格。气袋采样箱的气密性检查步骤为：按照图 7 连接各部件，密封气袋采样箱的进气口，出气口连接压力计和抽气泵，不放置气袋，启动仪器抽气泵开始抽气，使压力计读数达到 -13 kPa ，关闭调节阀，待压力计读数稳定后开始计时，1 min 内压力下降不超过 1.0 kPa ，视为气袋采样箱不漏气，检查合格；否则需检查气袋采样箱体、密封圈、阀门等部件是否有损坏。也可使用符合上述技术要求的仪器预设功能进行采样管线和气袋的气密性检查。



1—密封堵头；2—样品采样管；3—样品传输管线；4—冷凝（除湿）装置（需要时）；5—压力计；
6—控制设备；7—活性炭过滤器；8—调节阀；9—抽气泵。

图 6 采样管线气密性检查连接示意图



1—密封堵头；2—气袋采样箱；3—压力计；4—控制设备；5—活性炭过滤器；6—调节阀；7—抽气泵。

图 7 气袋采样箱气密性检查连接示意图

②稀释采样法采样系统气密性检查步骤为：将稀释采样法采样系统（图 5）中的颗粒物过滤器（2 号）、稀释后气体采样口（13 号）、排空阀（15 号）全部密封，开启氮气钢瓶，将压力调节到 0.5 MPa（以 8 号压力计为准），然后关闭调节阀（9 号），待压力计稳定后开始读数。如果 1 min 内压力下降不超过 5 kPa，视为采样系统不漏气，检查合格；否则需分段检查稀释装置是否有连接漏气，确认无误后重新进行气密性检查，直至检查合格。

（4）样品采集

①采样系统气密性检查合格后，将采样管伸入采样孔内，进气口位置应尽量靠近排气筒中心位置，注意避开涡流区，封堵采样管周围缝隙，使之不漏气。正式采样前，应将采样管控制在 $(120 \pm 5) ^\circ\text{C}$ 。

②当使用直接采样法时，按图 3 连接采样系统，在气袋采样箱中接入气袋，打开气袋阀门和抽气泵，用样品气体清洗气袋 3 次，以充分老化气袋内表面，降低气袋内表面吸附，再进行样品采集。采样流量宜控制在 0.2 L/min~0.5 L/min。采样结束关闭抽气泵及气袋阀门，取出气袋。

③当使用稀释采样法时，按图 5 连接采样系统，先开启氮气钢瓶，将气袋接入稀释后气体采样口，用样品气体清洗气袋 3 次。根据事先确定的稀释比调节氮气钢瓶压力至规定值，根据仪器说明书确定置换时间（通常情况下，气体置换时间不少于 1 min），确保将采样管内气体充分置换为排气筒内气体后，在稀释后气体采样口接入气袋进行样品采集。采样过程应注意观察稀释系统 5 号和 7 号压力计的真空度，防止堵塞。

④按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 等标准的规定，测定并记录废气温度、水分含量等参数，同时记录采样时间、环境温度、大气压力、样品编号等信息。

⑤气体样品采集量应控制在气袋容量的 80%左右。采样结束后，气袋样品应立即放入气袋保存容器中保存。运输过程中应采取措施，防止样品损坏。

注：当发现气袋内有液滴凝结，宜将样品采集量控制在气袋容量的 40%~60%，以避免加热分析时气袋膨胀破损。

⑦当使用冷凝（除湿）装置时，每个排放口采样结束后，应使用实验用水彻底清洗冷凝（除湿）装置的气路部分和连接部件。当使用稀释采样法时，每个排放口采样结束后，应将采样管放置于环境空气中，使用高纯氮气或除烃空气对稀释系统进行清洗。

（3）空白样品制备

①当使用直接采样法时，应先在实验室内至少制备 1 个充入高纯氮气或除烃空气的空白样品气袋。将该气袋带至采样现场，全程密封，作为运输空白与同批次采集的样品一起运输保存。

②当使用稀释采样法时，应先在实验室内将稀释装置进样口放置于清洁空气中，按照标准规定的操作步骤，将试样充入气袋，制备至少 1 个空白样品气袋。将该气袋带至现场，全程密封，作为运输空白与同批次采集的样品一起运输保存。

5.6 样品保存和分析前准备

（1）气袋样品在常温下避光保存，在相关分析方法规定的样品保存时间内完成分析。分析方法未做规定的，宜在采样后 48 h 以内完成样品分析，有液滴凝结的样品需尽快分析，避免液滴被气袋内壁吸附。也可按照相关分析方法的规定，将样品转移至预先清洗并抽至负压的真空瓶或不锈钢罐等其他类型容器中保存，或者将样品采集到吸附采样管中。

（2）在样品分析之前应观察气袋内壁，如有液滴凝结现象，需将气袋放入样品加热装置中避光均匀加热 5 min ~ 10 min，加热温度宜控制在 80 °C ~ 100 °C，最高不超过 120 °C，待液滴凝结现象消除后快速取样分析，且不得再次加热分析。分析方法对气袋样品加热预处理及加热温度另有规定的，从其规定。

（3）应在每批样品分析前先分析运输空白，待测物质浓度应符合相关分析方法的规定。

5.7 质量保证和质量控制

（1）采样前后应全面检查气袋采样系统，做好采样管、样品传输管线、颗粒物过滤器、稀释装置、压力计等关键部件的清洁和保养。

注：内壁为聚四氟乙烯材质的采样管在首次使用前，应充分加热老化，使采样系统空白趋于稳定，避免聚四氟乙烯材料中的潜溶剂等物质受热持续散发的挥发性有机物，影响样品测定结果。

（2）新气袋使用前，应按照每批次不低于 2% 的比例（数量少于 50 个时，至少抽取 1 个）随机抽取气袋进行空白检查和气密性检查。如需重复使用气袋，应在使用后尽快用高纯氮气或除烃空气吹扫 2~3 次，在下次使用前需逐个进行气密性检查，并按照相关分析方法的规定进行空白检查，采集过高浓度样品的气袋不宜重复使用。

（3）应根据待测物质特点，参考标准附录表中的气袋保存回收率试验结果，选择合适的气袋材质。对于首次使用的气袋材质，应在使用前至少抽取 2 个气袋进行加热释放检查。在 100 °C 下加热 5 min 后，气袋加热释放的非甲烷总烃浓度应低于 1 mg/m³，待测挥发性有机物组分浓度应低于方法定量下限。

注：加热释放检查方法：室温下，将注入高纯氮气或除烃空气的气袋密封，使用与样品分析相同的操作步骤测定待测物质初始浓度，然后按照标准规定的方法对气袋进行加热，测定加热后待测物质浓度，两者差值即为加热释放浓度。

(4) 对于标准研究范围以外的其他挥发性有机物，应按照相关分析方法或参考标准附录提供的试验方法，使用适当浓度的有证标准气体进行气袋保存回收率试验，试验结果应满足相关分析方法的规定，或满足本标准关于气袋保存回收率的要求。

(5) 当使用稀释采样法时，应根据仪器说明书要求或实际测试需要，使用有证标准气体对稀释装置的稀释比进行核查，频次不少于半年 1 次，按照公式（1）计算待测物质实测稀释比。稀释比核查所用分析方法原理宜与实际样品测试一致。待测物质实测稀释比与理论稀释比的相对误差应控制在±20%以内。开展实际测试时，应使用最近一次实测稀释比计算待测物质浓度。

$$R_i = \frac{C_{RM,i}}{C_{dil,i}}$$

式中： R_i —待测物质实测稀释比，无量纲；

$C_{RM,i}$ —待测物质的标准气体浓度， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$C_{dil,i}$ —待测物质稀释后实测浓度， $\mu\text{mol/mol}$ 。

5.8 注意事项

(1) 现场监测人员应做好安全防护工作。

(2) 颗粒物过滤器、采样管、样品传输管线、冷凝（除湿）装置、限流孔、压力计、调节阀、稀释装置等所有与废气直接接触的组件均应不吸附、不释放挥发性有机物，且不与待测物质发生反应。

(3) 采样管至气袋采样箱之间的样品传输管线应尽可能短，通常不宜超过50 cm，防止废气在传输管线中冷凝或吸附。

(4) 沸点高于170℃的挥发性有机物如氯苯类化合物在气袋中的保存回收率较低且保存时间较短，宜使用吸附剂法采样。

(5) 如果现场环境温度低于0℃，样品采集后现场保存及运输过程中均应采取适当的保温措施，使气袋温度保持在0℃以上，样品运回实验室后应恢复至室温再进行分析。

(6) 采用稀释采样法时，如发现压力计有堵塞时，应及时使用高纯氮气或除烃空气反吹采样管或清洗采样管前端过滤器。

5.9 标准修订对比分析

本次修订的增删或修改情况及原因说明见表 9。

表 9 标准的增删/修改内容及情况说明

| 序号 | 条款 | 修订前后的内容差异 | 修订原因说明 |
|----|------|--|---|
| 1 | 适用范围 | 修订前：采集温度低于 150℃的固定污染源废气中挥发性有机物（VOCs） 修订后：删除“仅适用于手工采集低于 150℃固定污染源废气样品”的限制。 | 通过本次修订引入冷凝（除湿）和稀释等预处理方法，实现对现行标准限制范围的突破，将气袋法采样的应用范围扩展至高于150℃的废气样品。 |

| 序号 | 条款 | 修订前后的内容差异 | 修订原因说明 |
|----|------------|---|---|
| 2 | 方法原理 | 修订前：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。 修订后：排气筒排放的废气经直接采集，或冷凝（除湿）、定比例稀释等预处理后采集并保存在气袋中。 | 针对采样方式的改变，对方法原理部分做相应修改。 |
| 3 | 试剂和材料 | 修订前：无“试剂和材料”章节，在气袋采样系统中有关于气袋的质量要求，但缺少对辅助气体质量要求。 修订后：增加“试剂和材料”章节，完善气袋质量要求，增加辅助气体质量要求。 | 1. 气袋质量对保证分析结果准确性有重要影响，并且有必要将气袋、阀体和密封圈三者作为一个整体考虑，提出完整的性能要求，同时对作为备品备件的气袋日常保存环境提出要求。 2. 对在气袋的清洗、空白检查、气密性检查，以及稀释法和气袋运输空白等环节需要使用的高纯氮气或除烃空气等辅助气体提出明确技术要求。 |
| 4 | 仪器和设备 | 修订前：提供了通用的气袋采样系统（直接采样法）。 修订后：在直接采样法采样系统中增加冷凝（除湿）装置的可选项。增加稀释采样法采样系统。 | 根据气袋采样设备研发进展和技术参数要求，细化了直接采样法系统要求，增加了稀释法采样系统。 |
| 5 | 采样 | 修订前：无采样前准备的描述。仅针对重复使用气袋规定了空白实验方法。 修订后：增加“采样前准备”章节，以及空白样品制备要求。 | 1. 根据修订内容重新编排采样章节的整体结构，针对直接采样法和稀释采样法分别描述相应的采样操作步骤。 2. 在“采样前准备”中明确了现场预调查的要求，明确了空白样品制备要求及制备方法。 |
| 6 | 样品保存和分析前准备 | 修订前：气袋样品须及时进行分析，一般在采样后 8 小时以内进样分析。 修改后：将样品分析时效延长至 48 h，增加将气袋样品导入预先清洗并抽至负压的真空瓶或不锈钢罐等其他类型容器中保存的可选项。当气袋样品中有液滴凝结时，细化和完善了气袋加热分析操作步骤，明确气袋加热温度控制要求。 | 1. 通过条件试验论证了气袋样品保存时间延长至 48h 的可行性，并提供了将气袋样品导入真空瓶或不锈钢罐等其他类型容器的保存方式，为延长气袋样品保存时间提供有效解决途径。 2. 保留现行标准中有关直接采样+气袋样品加热分析的采样方式，进一步明确气袋加热分析的操作步骤和温度控制要求，以及有液滴凝结的样品需尽快分析等要求，以避免因气袋阀体和密封圈等部件在过高温度下加热带来的本底释放，对测定结果有干扰，或者气袋内壁吸附液滴等影响因素。 |
| 7 | 质量保证和质量控制 | 修订前：缺少采样系统检查和清洁保养、气袋加热释放检查等质量控制要求。 修订后： 1. 增加采样系统检查和清洁保养、气袋空白检查、加热释放检查和气密性检查的要求，明确了各项检查的质量控制要求。 2. 增加对研究范围以外的待测物质进行 | 根据修订内容重新编排质量保证和质量控制章节的整体结构。一是重点对气袋采样系统清洁保养，气袋空白检查和气密性检查等环节提出了具体要求；二是规定气袋加热释放试验方法；三是明确了稀释采样法采样系统的稀释比性能核查的质量控制要求，以保证稀释法采样结果的可靠性。 |

| 序号 | 条款 | 修订前后的内容差异 | 修订原因说明 |
|----|------|---|--|
| | | 气袋保存回收率试验的要求。 3. 增加定期对采样系统稀释比进行性能核查的操作步骤和质量控制要求。 | |
| 8 | 注意事项 | 修订前：无“注意事项”章节。 修订后： 1. 现场监测人员应做好安全防护工作。 2. 如果现场环境温度低于 0℃，样品采集后现场保存及运输过程中均应采取适当的保温措施，使气袋温度保持在 0℃ 以上，样品运回实验室后应恢复至室温再进行分析。 3. 沸点高于 170℃ 的挥发性有机物如氯苯类化合物在气袋中的保存回收率较低且保存时间较短，宜使用吸附剂法采样。 4. 采样管至气袋采样箱之间的样品传输管线应尽可能短，通常不宜超过 50 cm，防止废气在传输管线中冷凝或吸附。 5. 采用稀释采样法时，如发现压力计有堵塞时，应及时使用高纯氮气或除烃空气反吹采样管或清洗采样管前端过滤器。 | 1. 增加现场监测个人安全防护的要求。 2. 将现行标准中气袋运输中的保温要求移到注意事项中，重点强调了样品在分析前需恢复至室温的操作要求。 3. 根据技术审查会意见，明确了不适用于本标准的高沸点挥发性有机物类别，将部分现场采样操作的细节要求归并到注意事项一节中。 |
| 9 | 附录 | 修订前：附录 A 提供了部分 VOCs 在 3 种材质的气袋中保存 8 h 和 24 h 的回收率试验结果。 修订后：修改完善附录 A；增加附录 B 和附录 C。 | 1. 根据气袋保存回收率试验结果，完善附录 A，补充非甲烷总烃的气袋保存回收率试验结果。 2. 补充对固定污染源废气排放特征进行预调查的技术路径，提供了基于废气排放特征选择不同气袋采样方式的技术路径。 3. 根据技术审查会意见，将气袋空白试验和加热释放检查等条件试验结果增补到标准附录中。 |

6 方法条件试验研究

6.1 气袋的条件试验

(1) 气袋的选择

本标准基于当前市场有供应的用于固定污染源废气 VOCs 组分采样的气袋材质和规格，以及相关方法标准要求等因素，选择聚全氟乙丙烯（FEP）、聚乙烯醇复合物（PVA）、聚对苯二甲酸乙二酯（PET）、聚氟乙烯（PVF）、聚偏氟乙烯（PVDF）共 5 种材质、容积为 1 L 的清洁薄膜气袋，以表 8 所列 57 种 VOCs 目标化合物为试验对象，系统性开展不同气袋材质的静态条件试验，包括空白试验、加热释放试验、标准气体保存回收率试验等，并根据条件试验结果对气袋材质进行筛选。

(2) 空白气袋加热试验

室温下，将高纯氮气注入 FEP、PVA、PET、PVF、PVDF 等 5 种材质清洁气袋，先测定其在室温下非甲烷总烃和 VOCs 组分浓度（以 TO-15 和 PAMs 目标化合物浓度加和计）浓度，定

为初始值,再将气袋放入气袋加热保温套中并直接连接在仪器进样器上(见图 8a~7c),在 50 °C、80 °C、100 °C、120 °C、150 °C 等设定温度下加热 5min 后进样分析,按照公式(2)计算非甲烷总烃和 VOCs 组分加热释放浓度。不同温度下空白气袋中非甲烷总烃和 VOCs 组分的浓度及加热释放浓度如表 10~表 11 所示。

$$C_{\Delta} = C_{\Delta'} - C_{初} \quad (2)$$

式中： C_{Δ} ——气袋加热后释放的 VOCs 组分浓度， $\mu\text{mol/mol}$ （非甲烷总烃： mg/m^3 ）；
 $C_{\Delta'}$ ——加热后气袋的 VOCs 组分浓度， $\mu\text{mol/mol}$ （非甲烷总烃： mg/m^3 ）；
 $C_{初}$ ——未加热气袋的 VOCs 组分初始浓度， $\mu\text{mol/mol}$ （非甲烷总烃： mg/m^3 ）。



图 8a 温度可调并实时显示的加热套

图 8b 测温探头和保温内衬

图 8c 加热保温套直接连接仪器

图 8 样品加热装置示意图

表 10 不同温度下空白气袋中非甲烷总烃浓度及加热释放浓度

| 气袋材质 温度 (°C) | 非甲烷总烃浓度 (mg/m^3) | | | | |
|-----------------|------------------------------------|------|------|------|------|
| | FEP | PVA | PET | PVF | PVDF |
| 室温 | 0.06 | ND | 0.05 | 0.17 | ND |
| 50 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.20 | ND |
| 50°C 加热释放 | 无变化 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 无变化 |
| 80 | 0.47 | 0.60 | 0.20 | 0.36 | 0.88 |
| 80°C 加热释放 | 0.41 | 0.60 | 0.15 | 0.19 | 0.88 |
| 100 | 1.60 | 0.60 | 0.20 | 0.50 | 1.30 |
| 100°C 加热释放 | 1.54 | 0.60 | 0.15 | 0.33 | 1.30 |
| 120 | 2.00 | 1.57 | 0.38 | 0.54 | 4.17 |
| 120°C 加热释放 | 1.94 | 1.57 | 0.33 | 0.37 | 4.17 |
| 150 | 13.3 | 4.53 | 1.34 | 0.72 | 损坏 |
| 150°C 加热释放 | 12.7 | 4.53 | 1.29 | 0.55 | / |

表 11 不同温度下空白气袋中挥发性有机物组分浓度及加热释放浓度

| 气袋材质 温度 (°C) | 挥发性有机物组分浓度 (μmol/mol) | | | | |
|------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|-----------|------|
| | FEP | PVA | PET | PVF | PVDF |
| 室温 | 0.01 | ND | ND | 0.02 | 0.05 |
| 50 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.10 |
| 50 °C加热释放 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 无变化 | 0.05 |
| 80 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.09 |
| 80 °C加热释放 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 无变化 | 0.04 |
| 100 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.10 |
| 100 °C加热释放 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 无变化 | 0.05 |
| 120 | 0.04 | 0.09 | 0.08 | 0.06 | 0.22 |
| 120 °C加热释放 | 0.03 | 0.09 | 0.05 | 0.04 | 0.17 |
| 150 | 0.22 | 1.12 | 0.19 | 0.12 | 损坏 |
| 150 °C加热释放 | 0.21 | 1.12 | 0.19 | 0.10 | / |
| 150 °C加热释放的代表性 VOCs 组分 | 高氟叔丁醇* (0.1) | 乙酸乙酯 (0.7)、乙醇* (0.7) | 2-甲基-1,3-二氧戊环* (0.6)、乙醇* (0.1) | 乙醇* (0.6) | / |

注：*表示半定量结果，未计入 150 °C加热释放 VOCs 浓度中。

表 10 和表 11 的结果表明：个别材质气袋在室温下的空白本底中就有非甲烷总烃或 VOCs 组分检出，其主要原因与气袋薄膜生产工艺有关^[45-47]。以 PVF 材质为例，PVF 材质的熔点为 190 °C~200 °C，分解温度为 210 °C~220 °C，分解温度接近于熔融温度，且溶剂黏度大，因此加入潜溶剂可破坏分子链之间氢键结合，显著降低物料熔点，进而降低气袋薄膜的加工温度。即使气袋薄膜材质相同，但由于不同厂家使用的潜溶剂或加工工艺不同，室温下的气袋空白本底中非甲烷总烃浓度也存在略微差异，如表 12 所示。

表 12 不同品牌气袋室温下空白中非甲烷总烃浓度试验结果

| 温度 (°C) | 非甲烷总烃浓度 (mg/m ³) | | | | | |
|------------|------------------------------|------|------|------|------|------|
| | PVF | | PVA | | PVDF | |
| | 品牌 1 | 品牌 2 | 品牌 3 | 品牌 4 | 品牌 5 | 品牌 6 |
| 室温 | ND | 0.17 | ND | ND | ND | 0.09 |

以上空白气袋加热试验结果表明：无论是非甲烷总烃或是 VOCs 组分，随着气袋加热温度升高，空白本底中释放的 VOCs 组分含量也随之升高，特别是升温到 120 °C 后，所有材质气袋的空白本底均表现出升高趋势。根据表 11 和表 12 的加热释放浓度试验结果，150 °C 时所有材质气袋均释放了大量 VOCs 物质，这与潜溶剂在高温下可破坏分子链之间氢键结合的因素高度相关。因此，本标准规定气袋的加热温度不宜超过 120 °C。由于 PVDF 材质气袋耐热温度较低，在加热释放试验中屡次损坏，在后续条件试验中弃用。

(3) 气袋加热对标准物质的影响试验

将 57 种 VOCs 组分混合标准气体（每个组分浓度为 0.25 μmol/mol）注入 PVF、PVA 材质清洁气袋，使用图 8 的气袋加热保温套，分别在室温、80 °C、100 °C、120 °C 条件下（由于 PVA 材质在 120 °C 释放较高浓度乙酸乙酯，PVA 气袋仅加热到 100 °C），以预浓缩-GC-MS 法和 GC-FID 法分别测定 VOCs 组分及非甲烷总烃浓度，按照公式（3）计算气袋加热后 VOCs 组分浓度和非甲烷总烃变化情况，结果如表 13~表 14 所示。

$$K = \frac{C_t}{C_{室}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： K ——目标化合物在不同温度点的测定值与室温下测定值的比值，%；

C_t ——目标化合物在特定温度点的测定值，μmol/mol；

$C_{室}$ ——目标化合物在室温下的测定值，μmol/mol。

表 13 PVA 气袋加热到 80 °C 和 100 °C 后 VOCs 组分浓度变化情况

| 目标化合物 | 80 °C 的 K 值 (%) | 100 °C 的 K 值 (%) | 目标化合物 | 80 °C 的 K 值 (%) | 100 °C 的 K 值 (%) |
|---------------------|-------------------|--------------------|--------------|-------------------|--------------------|
| 丙烯 | 94.4 | 97.6 | 四氯化碳 | 103 | 111 |
| 二氯二氟甲烷 | 99.1 | 106 | 环己烷 | 103 | 110 |
| 一氯甲烷 | 97.8 | 105 | 1,2-二氯丙烷 | 103 | 110 |
| 1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷 | 99.7 | 106 | 一溴二氯甲烷 | 104 | 111 |
| 氯乙烯 | 97.6 | 104 | 三氯乙烯 | 106 | 109 |
| 1,3-丁二烯 | 93.4 | 100 | 1,4-二噁烷 | 104 | 111 |
| 一溴甲烷 | 98.2 | 105 | 甲基丙烯酸甲酯 | 103 | 110 |
| 氯乙烷 | 100 | 106 | 正庚烷 | 102 | 110 |
| 丙烯醛 | 101 | 108 | 顺-1,3-二氯丙烯 | 104 | 111 |
| 丙酮 | 102 | 115 | 4-甲基-2-戊酮 | 104 | 110 |
| 一氟三氯甲烷 | 102 | 109 | 反-1,3-二氯丙烯 | 104 | 111 |
| 异丙醇 | 104 | 108 | 1,1,2-三氯乙烷 | 104 | 111 |
| 1,1-二氯乙烯 | 102 | 109 | 甲苯 | 103 | 111 |
| 二硫化碳 | 102 | 109 | 2-己酮 | 103 | 110 |
| 二氯甲烷 | 103 | 108 | 二溴一氯甲烷 | 104 | 112 |
| 1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷 | 103 | 110 | 1,2-二溴乙烷 | 104 | 111 |
| 反-1,2-二氯乙烯 | 103 | 110 | 四氯乙烯 | 104 | 112 |
| 1,1-二氯乙烷 | 103 | 110 | 乙苯 | 108 | 113 |
| 甲基叔丁基醚 | 103 | 110 | 间/对二甲苯 | 108 | 113 |
| 乙酸乙烯酯 | 105 | 107 | 三溴甲烷 | 107 | 113 |
| 2-丁酮 | 103 | 110 | 苯乙烯 | 108 | 114 |
| 顺-1,2-二氯乙烯 | 103 | 109 | 1,1,2,2-四氯乙烷 | 106 | 110 |
| 正己烷 | 102 | 108 | 邻二甲苯 | 108 | 113 |
| 氯仿 | 103 | 110 | 对乙基甲苯 | 108 | 113 |
| 乙酸乙酯 | 103 | 143 | 1,3,5-三甲苯 | 107 | 113 |
| 四氢呋喃 | 102 | 109 | 1,2,4-三甲苯 | 106 | 112 |

| 目标化合物 | 80 °C的K值 (%) | 100 °C的K值 (%) | 目标化合物 | 80 °C的K值 (%) | 100 °C的K值 (%) |
|------------|--------------|---------------|-------|--------------|---------------|
| 1,2-二氯乙烷 | 103 | 109 | 乙酸丁酯 | 106 | 120 |
| 1,1,1-三氯乙烷 | 103 | 110 | 非甲烷总烃 | 108 | 108 |
| 苯 | 103 | 110 | | | |

表 14 PVF 气袋加热到 80 °C、100 °C和 120 °C后 VOCs 组分浓度变化情况

| 目标化合物 | 80 °C的K值 (%) | 100 °C的K值 (%) | 120 °C的K值 (%) | 目标化合物 | 80 °C的K值 (%) | 100 °C的K值 (%) | 120 °C的K值 (%) |
|---------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| 丙烯 | 100 | 103 | 106 | 四氯化碳 | 115 | 120 | 122 |
| 二氯二氟甲烷 | 107 | 112 | 113 | 环己烷 | 108 | 112 | 112 |
| 一氯甲烷 | 104 | 104 | 103 | 1,2-二氯丙烷 | 97.7 | 103 | 107 |
| 1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷 | 101 | 103 | 104 | 一溴二氯甲烷 | 98.1 | 106 | 109 |
| 氯乙烯 | 101 | 102 | 105 | 三氯乙烯 | 107 | 110 | 113 |
| 1,3-丁二烯 | 102 | 103 | 107 | 1,4-二噁烷 | 94.1 | 101 | 104 |
| 一溴甲烷 | 100 | 103 | 107 | 甲基丙烯酸甲酯 | 97.6 | 105 | 107 |
| 氯乙烷 | 102 | 105 | 110 | 正庚烷 | 113 | 117 | 119 |
| 丙烯醛 | 105 | 112 | 114 | 顺-1,3-二氯丙烯 | 101 | 102 | 106 |
| 丙酮 | 102 | 114 | 110 | 4-甲基-2-戊酮 | 103 | 102 | 108 |
| 一氟三氯甲烷 | 102 | 104 | 103 | 反-1,3-二氯丙烯 | 101 | 105 | 109 |
| 异丙醇 | 101 | 113 | 110 | 1,1,2-三氯乙烷 | 101 | 100 | 106 |
| 1,1-二氯乙烯 | 115 | 117 | 117 | 甲苯 | 102 | 102 | 107 |
| 二硫化碳 | 113 | 114 | 112 | 2-己酮 | 102 | 110 | 112 |
| 二氯甲烷 | 114 | 115 | 115 | 二溴一氯甲烷 | 100 | 110 | 115 |
| 1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷 | 118 | 119 | 119 | 1,2-二溴乙烷 | 103 | 109 | 109 |
| 反-1,2-二氯乙烯 | 116 | 121 | 121 | 四氯乙烯 | 99.3 | 105 | 108 |
| 1,1-二氯乙烷 | 113 | 118 | 119 | 乙苯 | 99.1 | 100 | 104 |
| 甲基叔丁基醚 | 111 | 117 | 116 | 间/对二甲苯 | 101 | 103 | 105 |
| 乙酸乙烯酯 | 113 | 117 | 117 | 三溴甲烷 | 100 | 105 | 107 |
| 2-丁酮 | 119 | 113 | 116 | 苯乙烯 | 99.3 | 104 | 106 |
| 顺-1,2-二氯乙烯 | 108 | 115 | 118 | 1,1,2,2-四氯乙烷 | 102 | 105 | 107 |
| 正己烷 | 100 | 102 | 104 | 邻二甲苯 | 100 | 106 | 109 |
| 氯仿 | 109 | 116 | 119 | 对乙基甲苯 | 102 | 105 | 104 |
| 乙酸乙酯 | 100 | 101 | 103 | 1,3,5-三甲苯 | 101 | 104 | 104 |
| 四氢呋喃 | 98.9 | 103 | 103 | 1,2,4-三甲苯 | 102 | 106 | 105 |
| 1,2-二氯乙烷 | 103 | 107 | 109 | 乙酸丁酯 | 98.7 | 101 | 105 |
| 1,1,1-三氯乙烷 | 114 | 115 | 120 | 非甲烷总烃 | 103 | 105 | 112 |
| 苯 | 100 | 107 | 110 | | | | |

表13的试验结果表明,随着温度升高,保存在PVA气袋中的56种VOCs组分,在80℃和100℃条件下的浓度变化幅度均小于20%,除丙烯浓度略有降低外,其余55种VOCs组分的浓度变化为正变化。由于乙酸乙酯恰恰是PVA气袋加热释放的主要挥发性有机物,因而乙酸乙酯在100℃时的浓度变化幅度达到了143%。表14的试验结果表明,随着温度升高,保存在PVF气袋的57种VOCs组分的增幅均在20%以内,但加热到120℃时,个别物质的增幅有超过20%的情况。根据表13和表14的试验结果,结合大多数固定污染源废气监测方法标准和技术规范对采样管温度加热到120℃以上的规定,本标准规定,在样品分析之前应观察气袋内壁,如有液滴凝结现象,需将气袋放入样品加热装置中避光均匀加热5 min~10 min,加热温度宜控制在80℃~100℃,最高不超过120℃,待液滴凝结现象消除后快速取样分析,且不得再次加热分析。在实际工作中,分析人员需针对实验室所用气袋材质,使用VOCs组分混合标准气体或待测物质单组分标准气体进行设定加热温度下气袋加热释放检查,确认所用气袋材质加热后可能释放的VOCs组分及其浓度变化情况。

(4) 挥发性有机物在气袋中的保存回收率试验

①VOCs组分混合标准气体的保存回收率试验

分别配制含有单一组分浓度为0.05 μmol/mol、0.1 μmol/mol、0.25 μmol/mol 的10种有代表性VOCs组分(丙烯、氯乙烯、丙烯醛、丙酮、二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯、四氢呋喃、苯、四氯化碳)和含有单一组分浓度为0.05 μmol/mol、0.1 μmol/mol、0.25 μmol/mol 的57种VOCs组分混合标准气体的混合标准气体,在FEP、PVA、PET、PVF等4种材质气袋中,每个浓度水平的混合标准气体各制备4个气袋样品,样品制备后立即取用每种材质气袋样品各1个,以预浓缩-GC-MS法测定其初始浓度,然后按照每次间隔24 h测定其中1个气袋样品VOCs组分浓度,按照公式(4)计算保存回收率。

$$P_i = \frac{C_i}{C_{0,i}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: P_i —挥发性有机物在气袋中的保存回收率, %;

C_i —挥发性有机物在测试气袋中常温保存一定时间后的浓度, μmol/mol;

$C_{0,i}$ —挥发性有机物在测试气袋中的初始浓度, μmol/mol。

用10种VOCs组分混合标准气体为基准,制备低、中、高3种浓度VOCs组分在4种材质气袋中分别存放24 h、48 h、72h后的回收率数据如表15~表17所示。24 h内, FEP材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为: 80.6%~95.1%、84.9%~97.4%、79.7%~99.5%; PVA材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为: 95.6%~100%、95.7%~100%、96.7%~105%; PET材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为: 89.5%~99.6%、86.9%~94.8%、88.1%~99.2%; PVF材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为: 81.0%~100%、79.5%~98.8%、83.8%~102%。48 h内, FEP材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为: 73.7%~94.9%、76.5%~93.2%、72.7%~95.1%; PVA材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为: 94.9%~98.7%、93.4%~99.3%、95.5%~101%; PET材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为: 81.4%~93.3%、83.6%~87.8%、75.2%~96.8%; PVF材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为: 69.5%~

99.6%、70.7%~97.8%、68.2%~100%。72 h内，FEP材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：70.1%~90.9%、64.5%~86.5%、67.2%~92.7%；PVA材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：91.1%~95.1%、87.8%~98.9%、92.9%~98.9%；PET材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：66.8%~83.3%、74.9%~82.8%、68.5%~96.3%；PVF材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：63.9%~99.2%、66.0%~96.9%、62.6%~98.0%。

用57种VOCs组分混合标准气体为基准，制备低、中、高3种浓度的VOCs组分在不同材质气袋中分别存放24 h、48 h、72h后的回收率数据如表18~表20所示。24 h内，FEP材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：71.9%~96.2%、68.0%~94.0%、57.8%~100%；PVA材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：85.5%~101%、90.1%~94.7%、91.6%~100%；PET材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：78.6%~103%、74.6%~98.5%、81.3%~99.4%；PVF材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：75.8%~99.3%、78.0%~94.0%、69.7%~102%。48 h内，FEP材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：59.9%~94.4%、52.6%~89.0%、48.2%~96.8%；PVA材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：77.1%~96.7%、89.4%~94.2%、84.3%~98.0%；PET材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：53.8%~97.0%、63.0%~93.6%、54.2%~97.0%；PVF材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：63.9%~88.3%、63.7%~88.4%、60.6%~99.5%。72 h内，FEP材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：51.9%~87.3%、51.6%~88.8%、40.9%~93.4%；PVA材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：76.9%~95.0%、80.4%~89.4%、82.9%~96.7%；PET材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：50.7%~91.8%、47.6%~90.8%、39.2%~89.3%；PVF材质气袋保存低、中、高浓度VOCs组分的回收率范围分别为：42.6%~81.7%、52.0%~84.9%、54.3%~98.7%。

10种VOCs组分和57种VOCs组分在不同材质气袋的保存回收率范围见表21~表22，从保存回收率范围可以看出，在不加热状态下，PVA材质气袋的保存效果最为理想。理论上，气体样品中VOCs组分越是单一，待测物质浓度越高，气袋保存时间就越长。

表 15 10 种 VOCs 组分 (0.05 μmol/mol) 在气袋中保存 24 h、48 h、72 h 后的回收率

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 丙烯 | 95.1 | 94.9 | 90.9 | 100 | 95.4 | 95.1 | 98.1 | 92.0 | 74.0 | 100 | 99.6 | 99.2 |
| 氯乙烯 | 89.7 | 84.7 | 82.6 | 99.3 | 98.2 | 95.0 | 98.1 | 93.0 | 80.0 | 89.5 | 82.6 | 82.4 |
| 丙烯醛 | 85.2 | 77.5 | 72.4 | 98.4 | 96.4 | 91.1 | 89.5 | 81.4 | 66.8 | 81.0 | 69.5 | 63.9 |
| 丙酮 | 88.5 | 83.6 | 81.2 | 96.1 | 98.0 | 93.4 | 95.4 | 90.2 | 78.9 | 87.3 | 80.7 | 76.5 |
| 二氯甲烷 | 93.6 | 86.1 | 82.0 | 95.6 | 94.9 | 93.6 | 93.8 | 83.1 | 80.6 | 88.4 | 72.8 | 66.4 |
| 正己烷 | 90.3 | 86.3 | 84.6 | 97.8 | 96.5 | 91.8 | 98.9 | 92.3 | 82.8 | 89.2 | 82.0 | 80.3 |
| 乙酸乙酯 | 81.7 | 74.4 | 71.0 | 98.9 | 98.7 | 92.9 | 95.7 | 85.7 | 75.6 | 86.1 | 77.5 | 74.8 |
| 四氢呋喃 | 80.6 | 73.7 | 70.1 | 98.5 | 96.4 | 91.8 | 96.1 | 89.3 | 73.3 | 87.4 | 77.9 | 75.9 |
| 苯 | 88.1 | 83.8 | 81.7 | 98.5 | 96.9 | 91.9 | 96.6 | 88.5 | 74.4 | 86.7 | 77.0 | 74.3 |

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 四氯化碳 | 91.2 | 87.6 | 86.1 | 98.6 | 97.5 | 93.2 | 99.6 | 93.3 | 83.3 | 89.5 | 82.0 | 80.6 |

表 16 10 种 VOCs 组分 (0.10 $\mu\text{mol/mol}$) 在气袋中保存 24 h、48 h、72 h 后的回收率

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 丙烯 | 97.4 | 93.0 | 86.5 | 100 | 99.3 | 98.9 | 92.8 | 86.6 | 82.8 | 98.8 | 97.8 | 96.9 |
| 氯乙烯 | 93.9 | 89.0 | 77.4 | 100 | 97.8 | 91.9 | 94.8 | 87.8 | 81.9 | 84.4 | 82.8 | 80.4 |
| 丙烯醛 | 90.2 | 79.8 | 64.5 | 97.5 | 94.8 | 90.0 | 89.8 | 84.3 | 78.5 | 85.9 | 70.7 | 66.0 |
| 丙酮 | 88.5 | 82.8 | 73.0 | 99.8 | 97.1 | 90.8 | 89.2 | 84.0 | 76.4 | 81.0 | 78.6 | 74.3 |
| 二氯甲烷 | 93.4 | 86.1 | 73.8 | 99.3 | 96.1 | 90.4 | 86.9 | 83.6 | 74.9 | 81.3 | 78.3 | 74.0 |
| 正己烷 | 94.5 | 90.7 | 80.7 | 97.6 | 95.1 | 89.9 | 90.4 | 85.9 | 78.0 | 82.2 | 81.5 | 77.4 |
| 乙酸乙酯 | 84.9 | 78.2 | 65.8 | 95.7 | 93.4 | 87.8 | 88.0 | 83.6 | 77.2 | 80.6 | 78.2 | 73.2 |
| 四氢呋喃 | 85.0 | 76.5 | 64.9 | 97.3 | 95.4 | 90.2 | 94.4 | 87.3 | 80.2 | 85.4 | 75.3 | 71.2 |
| 苯 | 92.3 | 85.4 | 74.7 | 96.6 | 95.0 | 89.2 | 91.1 | 84.6 | 76.1 | 79.5 | 77.0 | 70.8 |
| 四氯化碳 | 96.7 | 93.2 | 83.3 | 98.9 | 95.9 | 90.1 | 92.5 | 86.6 | 79.0 | 86.7 | 82.7 | 79.0 |

表 17 10 种 VOCs 组分 (0.25 $\mu\text{mol/mol}$) 在气袋中保存 24 h、48 h、72 h 后的回收率

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|-------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 丙烯 | 98.3 | 94.9 | 91.7 | 100 | 97.7 | 96.4 | 99.2 | 96.8 | 96.3 | 101 | 98.9 | 98.0 |
| 氯乙烯 | 99.5 | 95.1 | 92.7 | 105 | 98.5 | 94.2 | 92.9 | 86.9 | 86.0 | 102 | 100.0 | 87.8 |
| 丙烯醛 | 84.2 | 74.1 | 67.2 | 97.8 | 95.5 | 92.9 | 93.6 | 80.6 | 78.0 | 83.8 | 68.2 | 62.6 |
| 丙酮 | 91.7 | 87.9 | 85.9 | 101 | 100 | 97.6 | 94.5 | 82.7 | 75.0 | 93.0 | 81.9 | 76.0 |
| 二氯甲烷 | 90.9 | 83.4 | 79.5 | 99.5 | 97.8 | 96.4 | 89.8 | 76.8 | 69.5 | 91.5 | 81.0 | 74.2 |
| 正己烷 | 89.4 | 84.7 | 83.5 | 98.3 | 96.4 | 95.2 | 93.2 | 81.1 | 75.3 | 92.5 | 82.4 | 77.2 |
| 乙酸乙酯 | 80.0 | 74.7 | 71.1 | 99.3 | 97.2 | 95.6 | 92.2 | 78.1 | 70.7 | 88.4 | 72.0 | 68.7 |
| 四氢呋喃 | 79.7 | 72.7 | 68.7 | 96.7 | 95.9 | 92.9 | 94.3 | 80.6 | 73.4 | 89.2 | 70.7 | 69.9 |
| 苯 | 85.3 | 79.2 | 77.5 | 97.5 | 96.0 | 94.4 | 88.1 | 75.2 | 68.5 | 86.3 | 71.6 | 67.3 |
| 四氯化碳 | 90.1 | 88.4 | 88.6 | 100 | 101 | 98.9 | 94.9 | 85.0 | 78.3 | 93.1 | 83.7 | 77.0 |

表 18 57 种 VOCs 组分 (0.05 $\mu\text{mol/mol}$) 在气袋中保存 24 h、48 h、72h 后的回收率

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|---------------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 丙烯 | 93.5 | 89.4 | 82.9 | 94.8 | 93.5 | 92.3 | 98.8 | 94.3 | 91.8 | 95.8 | 88.3 | 81.7 |
| 二氯二氟甲烷 | 91.0 | 87.4 | 82.4 | 94.2 | 92.1 | 91.4 | 98.3 | 93.4 | 86.5 | 94.6 | 87.4 | 80.9 |
| 一氯甲烷 | 87.5 | 80.4 | 71.0 | 94.1 | 91.7 | 90.1 | 95.0 | 88.9 | 84.1 | 91.7 | 86.3 | 79.0 |
| 1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷 | 91.4 | 88.4 | 82.5 | 93.7 | 91.5 | 90.7 | 98.6 | 94.4 | 88.5 | 95.3 | 88.1 | 81.6 |
| 氯乙烯 | 91.2 | 84.1 | 75.9 | 94.7 | 91.7 | 91.4 | 99.2 | 94.3 | 90.8 | 91.3 | 84.9 | 78.8 |
| 1,3-丁二烯 | 90.4 | 85.3 | 78.9 | 94.0 | 91.6 | 91.4 | 96.0 | 89.3 | 84.3 | 91.9 | 84.7 | 78.2 |
| 一溴甲烷 | 89.1 | 82.7 | 75.4 | 94.1 | 91.9 | 90.9 | 93.6 | 86.0 | 82.0 | 89.4 | 81.1 | 73.6 |
| 氯乙烷 | 90.6 | 84.8 | 80.3 | 94.0 | 92.0 | 91.6 | 95.3 | 87.7 | 81.0 | 89.5 | 82.4 | 75.6 |
| 丙烯醛 | 86.5 | 78.5 | 68.1 | 94.2 | 90.6 | 90.1 | 87.2 | 81.0 | 77.2 | 80.9 | 70.8 | 63.1 |
| 丙酮 | 89.1 | 82.8 | 76.8 | 94.9 | 93.4 | 92.1 | 92.8 | 84.9 | 81.3 | 86.5 | 79.6 | 73.4 |
| 一氟三氯甲烷 | 91.2 | 86.7 | 80.5 | 93.7 | 90.8 | 90.6 | 96.6 | 90.0 | 86.0 | 93.4 | 86.4 | 79.8 |
| 异丙醇 | 95.1 | 94.4 | 87.3 | 93.7 | 93.5 | 91.3 | 94.4 | 88.2 | 78.0 | 89.9 | 83.1 | 77.1 |
| 1,1-二氯乙烯 | 89.7 | 84.3 | 77.8 | 94.0 | 91.3 | 91.0 | 94.2 | 87.1 | 83.1 | 90.5 | 84.3 | 77.8 |
| 二硫化碳 | 80.7 | 76.7 | 70.0 | 85.5 | 77.1 | 76.9 | 86.5 | 81.0 | 78.8 | 75.8 | 71.9 | 64.6 |
| 二氯甲烷 | 82.8 | 71.3 | 60.7 | 94.4 | 91.8 | 91.3 | 88.9 | 79.7 | 78.8 | 86.2 | 79.3 | 72.7 |
| 1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷 | 91.2 | 87.3 | 82.1 | 94.3 | 91.7 | 91.1 | 97.6 | 92.6 | 87.5 | 93.5 | 86.7 | 80.3 |
| 反-1,2-二氯乙烯 | 82.2 | 71.4 | 60.7 | 94.0 | 90.8 | 90.3 | 87.2 | 77.7 | 76.5 | 86.0 | 79.2 | 72.6 |
| 1,1-二氯乙烷 | 90.5 | 86.2 | 82.3 | 93.8 | 91.5 | 90.5 | 93.2 | 85.6 | 83.7 | 89.3 | 83.6 | 76.7 |
| 甲基叔丁基醚 | 96.2 | 90.3 | 85.9 | 96.4 | 94.1 | 94.1 | 95.9 | 90.3 | 88.9 | 91.6 | 86.5 | 80.0 |

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 乙酸乙烯酯 | 85.2 | 76.5 | 66.4 | 94.3 | 90.6 | 90.4 | 86.6 | 77.3 | 73.5 | 82.5 | 75.8 | 68.2 |
| 2-丁酮 | 88.3 | 80.8 | 75.2 | 95.4 | 93.1 | 92.1 | 89.1 | 79.9 | 77.6 | 84.0 | 76.7 | 69.4 |
| 顺-1,2-二氯乙烯 | 86.5 | 79.7 | 70.5 | 93.1 | 91.0 | 88.6 | 87.7 | 76.1 | 73.9 | 83.9 | 76.7 | 68.6 |
| 正己烷 | 88.9 | 84.8 | 81.7 | 93.0 | 88.5 | 83.6 | 96.3 | 94.5 | 80.2 | 99.3 | 81.6 | 72.6 |
| 氯仿 | 88.6 | 87.1 | 81.1 | 98.1 | 91.7 | 83.2 | 102.8 | 97.0 | 58.0 | 88.7 | 83.0 | 75.8 |
| 乙酸乙酯 | 84.4 | 78.1 | 70.4 | 100.6 | 94.0 | 85.4 | 90.1 | 80.8 | 73.8 | 86.6 | 80.2 | 73.3 |
| 四氢呋喃 | 85.9 | 77.9 | 71.4 | 94.2 | 91.8 | 91.8 | 90.1 | 85.9 | 81.8 | 87.8 | 82.0 | 75.4 |
| 1,2-二氯乙烷 | 89.0 | 82.7 | 76.0 | 93.4 | 90.7 | 90.2 | 85.3 | 74.1 | 72.6 | 83.0 | 76.3 | 68.7 |
| 1,1,1-三氯乙烷 | 92.8 | 88.7 | 84.5 | 93.8 | 91.3 | 91.1 | 93.7 | 86.3 | 85.2 | 91.2 | 85.4 | 78.7 |
| 苯 | 91.0 | 85.8 | 80.3 | 94.0 | 91.1 | 90.7 | 89.2 | 82.4 | 79.9 | 86.1 | 80.1 | 73.1 |
| 四氯化碳 | 91.3 | 86.9 | 82.3 | 93.9 | 91.3 | 91.0 | 92.6 | 84.7 | 83.4 | 90.8 | 84.8 | 78.5 |
| 环己烷 | 93.8 | 91.0 | 85.9 | 94.1 | 91.7 | 91.2 | 93.1 | 88.0 | 86.2 | 91.0 | 85.5 | 79.4 |
| 1,2-二氯丙烷 | 92.2 | 88.0 | 82.8 | 93.4 | 91.4 | 91.1 | 89.9 | 84.5 | 80.5 | 89.1 | 83.5 | 76.8 |
| 一溴二氯甲烷 | 90.6 | 85.7 | 80.0 | 93.3 | 90.7 | 90.4 | 86.1 | 77.0 | 75.2 | 86.1 | 79.7 | 72.7 |
| 三氯乙烯 | 84.6 | 76.9 | 68.2 | 93.4 | 90.6 | 90.6 | 85.0 | 75.7 | 73.6 | 87.0 | 82.6 | 76.6 |
| 1,4-二噁烷 | 93.8 | 87.8 | 84.0 | 93.4 | 92.6 | 90.1 | 91.0 | 80.7 | 80.3 | 84.4 | 75.5 | 68.3 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 85.1 | 75.6 | 68.5 | 94.6 | 92.2 | 91.2 | 84.9 | 74.8 | 73.2 | 82.3 | 75.1 | 67.9 |
| 正庚烷 | 90.8 | 86.1 | 80.3 | 93.8 | 91.6 | 91.1 | 89.8 | 84.3 | 81.5 | 90.0 | 85.1 | 78.1 |
| 顺-1,3-二氯丙烯 | 86.4 | 79.9 | 71.6 | 93.3 | 89.9 | 80.4 | 79.0 | 66.5 | 65.9 | 83.1 | 70.8 | 63.6 |
| 4-甲基-2-戊酮 | 96.2 | 84.8 | 80.6 | 98.1 | 95.9 | 88.2 | 91.7 | 84.4 | 81.6 | 88.6 | 82.4 | 75.0 |
| 反-1,3-二氯丙烯 | 83.1 | 73.3 | 63.6 | 93.2 | 90.7 | 89.4 | 78.6 | 53.8 | 51.4 | 89.5 | 83.1 | 51.3 |
| 1,1,2-三氯乙烷 | 89.7 | 84.0 | 78.7 | 93.6 | 90.9 | 90.2 | 82.4 | 74.1 | 71.1 | 83.5 | 75.6 | 68.2 |
| 甲苯 | 86.6 | 80.1 | 73.8 | 93.2 | 90.6 | 90.4 | 84.3 | 78.2 | 74.0 | 86.9 | 85.0 | 78.1 |

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|--------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 2-己酮 | 87.3 | 68.5 | 63.8 | 99.2 | 96.7 | 95.0 | 86.6 | 74.8 | 72.6 | 80.2 | 72.7 | 64.1 |
| 二溴一氯甲烷 | 88.6 | 82.8 | 77.0 | 93.2 | 91.2 | 90.2 | 79.6 | 70.0 | 67.6 | 82.1 | 74.6 | 67.0 |
| 1,2-二溴乙烷 | 86.0 | 78.0 | 70.1 | 93.3 | 90.9 | 89.8 | 80.5 | 74.6 | 54.1 | 83.3 | 63.9 | 55.9 |
| 四氯乙烯 | 77.9 | 68.0 | 60.0 | 93.2 | 91.0 | 90.1 | 81.1 | 75.4 | 69.3 | 85.9 | 79.4 | 72.3 |
| 乙苯 | 84.8 | 75.8 | 69.4 | 95.6 | 94.4 | 93.4 | 79.0 | 78.2 | 67.1 | 86.5 | 70.9 | 64.1 |
| 间/对二甲苯 | 82.0 | 72.4 | 65.5 | 96.0 | 94.9 | 94.3 | 85.7 | 74.0 | 65.4 | 84.5 | 77.9 | 61.0 |
| 三溴甲烷 | 87.6 | 80.4 | 75.0 | 94.4 | 93.0 | 92.5 | 89.4 | 76.1 | 52.1 | 80.8 | 72.2 | 55.4 |
| 苯乙烯 | 76.3 | 64.9 | 57.0 | 95.5 | 93.6 | 93.6 | 84.5 | 72.8 | 50.7 | 80.4 | 74.7 | 42.6 |
| 1,1,2,2-四氯乙烷 | 86.2 | 80.1 | 75.0 | 96.0 | 94.5 | 93.5 | 86.5 | 72.3 | 65.2 | 83.5 | 76.0 | 58.4 |
| 邻二甲苯 | 83.4 | 74.4 | 67.8 | 95.3 | 94.2 | 93.7 | 90.3 | 75.1 | 65.7 | 84.6 | 77.9 | 60.8 |
| 对乙基甲苯 | 73.4 | 61.6 | 53.6 | 95.4 | 93.8 | 93.2 | 87.5 | 71.3 | 56.3 | 84.4 | 73.5 | 56.4 |
| 1,3,5-三甲苯 | 77.0 | 66.9 | 58.7 | 95.0 | 93.9 | 93.0 | 85.1 | 74.6 | 58.5 | 82.5 | 76.1 | 59.2 |
| 1,2,4-三甲苯 | 71.9 | 59.9 | 51.9 | 95.3 | 93.9 | 92.7 | 84.5 | 70.0 | 53.7 | 81.3 | 79.4 | 51.8 |
| 乙酸丁酯 | 85.3 | 72.9 | 66.3 | 100.0 | 92.5 | 87.2 | 89.0 | 84.5 | 57.0 | 90.4 | 82.3 | 75.8 |

表 19 57 种 VOCs 组分 (0.1 $\mu\text{mol/mol}$) 在气袋中保存 24 h、48 h、72h 后的回收率

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|-------------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 丙烯 | 94.0 | 87.5 | 86.9 | 92.6 | 91.3 | 85.2 | 94.2 | 88.7 | 87.0 | 98.1 | 81.5 | 80.7 |
| 二氯二氟甲烷 | 89.3 | 85.4 | 81.3 | 91.2 | 90.9 | 85.5 | 87.8 | 83.0 | 81.9 | 98.0 | 83.1 | 82.2 |
| 一氯甲烷 | 86.5 | 79.4 | 76.9 | 91.8 | 90.5 | 85.6 | 94.1 | 88.1 | 84.1 | 94.9 | 78.2 | 75.4 |
| 1,1,2,2-四氟-1,2-二氯 | 89.6 | 89.0 | 88.8 | 92.1 | 90.7 | 85.0 | 95.1 | 89.5 | 88.5 | 99.1 | 80.1 | 79.2 |

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|---------------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 乙烷 | | | | | | | | | | | | |
| 氯乙烯 | 87.2 | 81.5 | 81.0 | 93.6 | 91.0 | 85.3 | 98.5 | 93.6 | 90.8 | 97.7 | 77.3 | 74.4 |
| 1,3-丁二烯 | 86.6 | 84.6 | 82.8 | 90.4 | 89.5 | 84.1 | 87.5 | 81.9 | 79.8 | 96.4 | 82.8 | 80.9 |
| 一溴甲烷 | 84.7 | 81.1 | 78.9 | 90.1 | 89.7 | 84.0 | 85.6 | 80.3 | 77.7 | 95.3 | 80.5 | 76.8 |
| 氯乙烷 | 86.9 | 86.0 | 84.8 | 90.4 | 89.7 | 83.6 | 81.5 | 78.8 | 76.8 | 96.1 | 85.3 | 81.8 |
| 丙烯醛 | 84.2 | 74.3 | 71.6 | 93.1 | 92.2 | 84.5 | 90.4 | 84.6 | 76.7 | 88.4 | 72.0 | 65.1 |
| 丙酮 | 84.0 | 82.4 | 80.8 | 92.9 | 91.2 | 82.4 | 83.0 | 81.9 | 79.5 | 92.9 | 82.2 | 77.2 |
| 一氟三氯甲烷 | 87.8 | 85.9 | 83.2 | 90.9 | 90.9 | 84.4 | 90.4 | 85.2 | 84.1 | 97.9 | 83.6 | 81.7 |
| 异丙醇 | 90.9 | 88.0 | 83.6 | 92.4 | 91.9 | 89.4 | 82.1 | 78.0 | 76.3 | 96.3 | 88.4 | 84.9 |
| 1,1-二氯乙烯 | 86.6 | 83.5 | 82.0 | 92.4 | 91.7 | 85.9 | 89.5 | 83.2 | 81.3 | 97.7 | 82.2 | 79.0 |
| 二硫化碳 | 85.6 | 79.5 | 77.7 | 92.4 | 91.5 | 85.7 | 85.6 | 78.6 | 74.7 | 95.1 | 79.1 | 74.5 |
| 二氯甲烷 | 78.6 | 66.1 | 60.8 | 92.3 | 91.2 | 86.2 | 85.9 | 78.4 | 74.7 | 95.3 | 79.7 | 75.3 |
| 1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷 | 89.3 | 88.0 | 86.0 | 92.5 | 91.8 | 87.0 | 89.4 | 83.4 | 82.9 | 98.8 | 84.4 | 82.6 |
| 反-1,2-二氯乙烯 | 88.4 | 82.4 | 60.9 | 91.5 | 90.7 | 85.0 | 83.5 | 76.2 | 72.5 | 93.1 | 79.8 | 74.9 |
| 1,1-二氯乙烷 | 88.8 | 85.0 | 83.5 | 91.6 | 91.3 | 85.7 | 87.1 | 80.7 | 79.3 | 95.5 | 82.9 | 79.6 |
| 甲基叔丁基醚 | 89.3 | 87.4 | 85.1 | 93.4 | 92.7 | 86.9 | 92.5 | 85.1 | 84.2 | 96.9 | 82.7 | 79.8 |
| 乙酸乙烯酯 | 79.6 | 67.9 | 65.8 | 91.5 | 90.1 | 84.0 | 95.2 | 80.9 | 69.7 | 87.7 | 74.0 | 68.5 |
| 2-丁酮 | 80.7 | 77.8 | 74.0 | 90.9 | 89.4 | 84.3 | 92.4 | 76.7 | 73.5 | 91.1 | 78.1 | 72.2 |
| 顺-1,2-二氯乙烯 | 84.1 | 77.2 | 75.5 | 91.6 | 91.1 | 85.3 | 85.4 | 74.1 | 70.0 | 85.2 | 79.7 | 74.0 |
| 正己烷 | 90.0 | 86.1 | 80.5 | 93.9 | 92.2 | 88.7 | 95.5 | 80.4 | 47.6 | 95.9 | 76.3 | 75.3 |
| 氯仿 | 91.0 | 84.7 | 81.6 | 92.8 | 91.1 | 80.4 | 86.8 | 74.2 | 55.0 | 94.3 | 81.6 | 76.8 |
| 乙酸乙酯 | 80.0 | 73.2 | 69.6 | 94.4 | 91.9 | 84.5 | 88.4 | 78.9 | 69.9 | 92.5 | 78.4 | 72.9 |

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 四氢呋喃 | 80.9 | 73.9 | 73.4 | 93.2 | 92.8 | 86.1 | 92.7 | 83.5 | 81.3 | 93.7 | 80.5 | 75.6 |
| 1,2-二氯乙烷 | 84.9 | 80.0 | 79.2 | 91.2 | 91.3 | 85.5 | 79.7 | 73.1 | 68.8 | 90.7 | 78.5 | 73.1 |
| 1,1,1-三氯乙烷 | 89.5 | 87.8 | 85.7 | 93.0 | 92.5 | 86.9 | 87.9 | 81.3 | 80.7 | 95.8 | 84.2 | 81.4 |
| 苯 | 86.9 | 83.7 | 83.0 | 93.6 | 93.2 | 86.7 | 88.3 | 80.4 | 78.5 | 92.8 | 80.4 | 75.7 |
| 四氯化碳 | 88.0 | 87.5 | 86.6 | 93.1 | 92.2 | 86.7 | 85.7 | 79.5 | 79.0 | 96.4 | 84.7 | 82.2 |
| 环己烷 | 90.9 | 88.5 | 82.8 | 94.7 | 94.2 | 87.8 | 92.2 | 83.4 | 82.7 | 96.9 | 83.9 | 81.1 |
| 1,2-二氯丙烷 | 88.7 | 86.0 | 83.8 | 94.2 | 93.7 | 87.4 | 88.8 | 81.5 | 80.1 | 94.6 | 82.3 | 78.3 |
| 一溴二氯甲烷 | 86.3 | 83.6 | 82.3 | 91.5 | 91.3 | 85.7 | 82.4 | 75.9 | 73.1 | 92.5 | 80.8 | 76.0 |
| 三氯乙烯 | 80.4 | 72.3 | 70.7 | 93.1 | 93.0 | 87.3 | 81.9 | 74.9 | 71.6 | 92.4 | 79.9 | 75.7 |
| 1,4-二噁烷 | 80.1 | 78.1 | 76.1 | 92.6 | 92.6 | 87.1 | 83.9 | 79.4 | 76.0 | 88.7 | 76.2 | 69.6 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 78.6 | 71.3 | 70.1 | 91.6 | 91.0 | 84.9 | 80.3 | 74.0 | 70.3 | 89.7 | 77.2 | 71.1 |
| 正庚烷 | 86.8 | 82.7 | 81.8 | 93.5 | 93.2 | 86.6 | 88.9 | 80.5 | 80.1 | 96.3 | 84.1 | 81.1 |
| 顺-1,3-二氯丙烯 | 82.4 | 75.8 | 74.9 | 93.0 | 91.9 | 86.4 | 75.7 | 67.9 | 62.5 | 86.5 | 73.9 | 66.7 |
| 4-甲基-2-戊酮 | 80.4 | 78.6 | 77.5 | 92.4 | 91.7 | 85.0 | 83.5 | 79.2 | 77.3 | 94.4 | 82.1 | 77.8 |
| 反-1,3-二氯丙烯 | 77.3 | 66.3 | 64.2 | 91.7 | 91.3 | 85.3 | 83.7 | 63.0 | 48.7 | 78.0 | 65.9 | 56.5 |
| 1,1,2-三氯乙烷 | 85.1 | 82.2 | 81.8 | 92.0 | 91.5 | 86.3 | 82.3 | 80.1 | 70.5 | 89.9 | 78.5 | 72.6 |
| 甲苯 | 82.2 | 77.2 | 76.6 | 92.7 | 92.2 | 86.6 | 84.4 | 81.8 | 73.9 | 89.9 | 78.4 | 72.8 |
| 2-己酮 | 69.2 | 64.7 | 61.1 | 91.2 | 90.8 | 83.9 | 88.6 | 80.1 | 68.8 | 87.4 | 75.4 | 68.5 |
| 二溴一氯甲烷 | 84.3 | 82.4 | 81.5 | 90.9 | 90.2 | 85.0 | 88.9 | 77.7 | 65.9 | 89.2 | 77.5 | 71.4 |
| 1,2-二溴乙烷 | 80.9 | 75.2 | 75.1 | 91.0 | 90.5 | 85.3 | 86.0 | 64.3 | 51.2 | 81.7 | 79.7 | 61.5 |
| 四氯乙烯 | 73.5 | 64.6 | 63.5 | 91.8 | 91.5 | 85.6 | 94.2 | 81.5 | 71.4 | 91.9 | 80.3 | 75.7 |
| 乙苯 | 80.1 | 70.8 | 67.3 | 92.2 | 92.2 | 86.3 | 93.6 | 85.7 | 74.9 | 88.5 | 80.0 | 73.1 |
| 间/对二甲苯 | 77.5 | 66.4 | 64.3 | 91.4 | 91.6 | 85.5 | 89.6 | 82.7 | 71.5 | 86.4 | 78.3 | 70.9 |

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|--------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 三溴甲烷 | 83.5 | 76.6 | 74.0 | 93.0 | 91.4 | 84.7 | 76.5 | 72.5 | 58.8 | 82.6 | 74.7 | 65.6 |
| 苯乙烯 | 71.6 | 57.7 | 56.8 | 90.6 | 91.3 | 84.7 | 74.6 | 68.6 | 54.6 | 82.4 | 63.7 | 52.0 |
| 1,1,2,2-四氯乙烷 | 83.5 | 73.7 | 71.6 | 92.5 | 93.1 | 86.3 | 88.4 | 80.6 | 68.4 | 86.6 | 78.4 | 71.0 |
| 邻二甲苯 | 79.2 | 68.1 | 67.9 | 91.2 | 91.4 | 85.2 | 90.4 | 84.4 | 73.6 | 87.2 | 79.2 | 71.3 |
| 对乙基甲苯 | 69.0 | 54.1 | 53.6 | 91.1 | 91.8 | 85.3 | 88.0 | 79.6 | 67.5 | 83.4 | 75.5 | 67.2 |
| 1,3,5-三甲苯 | 73.5 | 60.4 | 58.1 | 91.1 | 91.8 | 84.9 | 90.0 | 81.6 | 70.6 | 85.9 | 77.8 | 70.4 |
| 1,2,4-三甲苯 | 68.0 | 52.6 | 51.6 | 91.1 | 91.3 | 84.4 | 86.0 | 77.6 | 66.0 | 80.4 | 72.0 | 62.9 |
| 乙酸丁酯 | 86.2 | 80.3 | 66.8 | 91.1 | 91.3 | 88.2 | 93.5 | 83.2 | 79.6 | 89.7 | 76.9 | 74.9 |

表 20 57 种 VOCs 组分 (0.25 $\mu\text{mol/mol}$) 在气袋中保存 24 h、48 h、72h 后的回收率

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|---------------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 丙烯 | 95.5 | 90.5 | 77.9 | 98.2 | 92.1 | 83.6 | 93.7 | 87.0 | 78.6 | 91.9 | 85.9 | 79.0 |
| 二氯二氟甲烷 | 95.4 | 90.5 | 84.9 | 98.5 | 93.4 | 86.8 | 95.7 | 91.6 | 84.1 | 94.4 | 90.6 | 84.0 |
| 一氯甲烷 | 93.1 | 89.7 | 73.9 | 96.7 | 91.9 | 84.1 | 90.9 | 84.7 | 76.2 | 89.3 | 85.4 | 77.1 |
| 1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷 | 97.5 | 91.8 | 89.6 | 97.0 | 94.0 | 89.2 | 93.1 | 91.2 | 85.5 | 92.2 | 90.9 | 84.9 |
| 氯乙烯 | 94.2 | 92.6 | 77.9 | 96.4 | 93.2 | 85.8 | 91.7 | 85.5 | 78.4 | 89.2 | 85.8 | 77.5 |
| 1,3-丁二烯 | 94.9 | 83.8 | 79.0 | 95.3 | 91.3 | 83.2 | 91.8 | 88.5 | 79.9 | 89.8 | 86.6 | 78.7 |
| 一溴甲烷 | 90.8 | 87.5 | 75.2 | 98.0 | 94.8 | 93.1 | 96.0 | 89.3 | 81.3 | 94.0 | 90.2 | 84.8 |
| 氯乙烷 | 97.8 | 92.3 | 89.8 | 100.0 | 98.0 | 96.7 | 98.8 | 97.0 | 89.3 | 98.5 | 98.0 | 97.5 |

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|---------------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 丙烯醛 | 90.5 | 85.2 | 70.4 | 96.2 | 92.2 | 85.6 | 90.0 | 76.9 | 64.8 | 82.3 | 74.5 | 66.4 |
| 丙酮 | 89.3 | 88.6 | 78.1 | 93.6 | 91.8 | 85.9 | 93.5 | 83.0 | 72.2 | 83.9 | 78.7 | 70.4 |
| 一氟三氯甲烷 | 90.1 | 86.5 | 83.9 | 98.5 | 92.7 | 92.5 | 97.8 | 93.4 | 86.1 | 90.7 | 88.9 | 84.3 |
| 异丙醇 | 99.4 | 95.2 | 93.4 | 98.7 | 95.6 | 95.1 | 94.3 | 83.0 | 77.8 | 89.2 | 88.1 | 84.1 |
| 1,1-二氯乙烯 | 94.1 | 92.8 | 81.8 | 96.9 | 88.9 | 88.1 | 90.6 | 77.8 | 73.1 | 83.2 | 81.9 | 77.7 |
| 二硫化碳 | 92.3 | 87.9 | 76.6 | 97.3 | 94.6 | 92.6 | 85.3 | 72.4 | 65.7 | 84.9 | 81.0 | 75.8 |
| 二氯甲烷 | 85.2 | 71.9 | 56.5 | 96.2 | 93.3 | 92.3 | 83.7 | 69.6 | 63.0 | 84.2 | 80.5 | 74.6 |
| 1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷 | 100.0 | 95.4 | 92.8 | 99.0 | 97.5 | 96.1 | 94.4 | 88.2 | 85.4 | 92.4 | 92.1 | 91.9 |
| 反-1,2-二氯乙烯 | 85.0 | 77.1 | 61.6 | 98.5 | 95.6 | 94.6 | 89.2 | 75.8 | 65.9 | 88.3 | 86.2 | 83.2 |
| 1,1-二氯乙烷 | 100.0 | 96.8 | 88.6 | 98.5 | 95.5 | 92.5 | 93.6 | 85.0 | 78.2 | 91.2 | 91.1 | 88.9 |
| 甲基叔丁基醚 | 95.2 | 90.4 | 84.7 | 99.3 | 95.6 | 93.3 | 97.7 | 86.5 | 78.7 | 92.2 | 89.2 | 87.0 |
| 乙酸乙烯酯 | 83.2 | 75.0 | 60.5 | 96.0 | 89.3 | 87.9 | 88.3 | 72.7 | 59.6 | 86.1 | 80.3 | 75.2 |
| 2-丁酮 | 84.8 | 82.7 | 70.1 | 96.0 | 92.4 | 91.0 | 93.9 | 79.4 | 68.2 | 86.7 | 82.8 | 78.6 |
| 顺-1,2-二氯乙烯 | 92.3 | 87.0 | 78.0 | 98.3 | 96.9 | 86.3 | 89.7 | 83.3 | 69.7 | 95.2 | 91.7 | 90.1 |
| 正己烷 | 100.1 | 93.3 | 84.6 | 97.6 | 93.0 | 85.0 | 95.3 | 91.5 | 83.2 | 99.3 | 98.3 | 96.9 |
| 氯仿 | 93.4 | 85.4 | 83.3 | 98.7 | 96.8 | 89.0 | 95.1 | 90.7 | 80.7 | 101.7 | 99.5 | 95.5 |
| 乙酸乙酯 | 84.1 | 74.5 | 70.4 | 97.2 | 91.6 | 85.0 | 94.6 | 85.1 | 74.3 | 92.2 | 92.0 | 88.7 |
| 四氢呋喃 | 81.1 | 78.6 | 76.6 | 93.3 | 84.3 | 82.9 | 99.0 | 88.7 | 55.2 | 93.9 | 93.5 | 62.9 |
| 1,2-二氯乙烷 | 84.1 | 78.5 | 76.4 | 95.5 | 92.1 | 88.8 | 87.3 | 75.5 | 65.7 | 83.7 | 81.4 | 81.4 |

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 1,1,1-三氯乙烷 | 88.5 | 85.3 | 82.5 | 97.6 | 96.8 | 89.4 | 95.0 | 91.2 | 85.0 | 100.0 | 99.4 | 98.7 |
| 苯 | 86.2 | 82.5 | 76.8 | 96.2 | 94.6 | 87.1 | 92.8 | 83.6 | 73.2 | 93.6 | 92.5 | 91.1 |
| 四氯化碳 | 88.9 | 85.1 | 79.8 | 97.6 | 96.8 | 90.6 | 95.3 | 89.3 | 80.3 | 100.0 | 98.4 | 96.9 |
| 环己烷 | 91.2 | 88.7 | 83.8 | 98.1 | 95.5 | 89.2 | 94.9 | 88.9 | 81.0 | 98.5 | 98.0 | 97.3 |
| 1,2-二氯丙烷 | 87.4 | 84.7 | 79.1 | 96.1 | 93.6 | 89.6 | 93.2 | 83.7 | 74.2 | 95.4 | 93.3 | 92.5 |
| 一溴二氯甲烷 | 86.1 | 83.7 | 78.8 | 96.2 | 94.3 | 91.3 | 91.0 | 78.9 | 67.9 | 94.7 | 91.8 | 91.3 |
| 三氯乙烯 | 79.3 | 74.2 | 64.1 | 97.1 | 94.8 | 93.2 | 91.6 | 77.2 | 66.1 | 94.8 | 94.6 | 93.6 |
| 1,4-二噁烷 | 83.5 | 81.5 | 71.7 | 95.1 | 93.6 | 92.2 | 93.4 | 81.6 | 68.8 | 89.6 | 86.9 | 84.3 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 84.2 | 83.2 | 73.3 | 94.8 | 91.8 | 90.4 | 93.8 | 83.2 | 73.0 | 96.5 | 94.5 | 93.7 |
| 正庚烷 | 82.6 | 82.3 | 72.9 | 95.0 | 90.7 | 89.9 | 92.9 | 82.1 | 71.8 | 96.6 | 94.8 | 93.2 |
| 顺-1,3-二氯丙烯 | 79.3 | 76.2 | 65.8 | 95.3 | 92.8 | 91.4 | 86.3 | 67.4 | 53.6 | 87.4 | 80.6 | 78.0 |
| 4-甲基-2-戊酮 | 79.3 | 77.7 | 67.4 | 94.5 | 92.3 | 91.6 | 96.5 | 84.4 | 72.3 | 93.3 | 90.4 | 89.6 |
| 反-1,3-二氯丙烯 | 75.6 | 68.6 | 56.0 | 94.2 | 90.9 | 90.8 | 81.5 | 54.2 | 39.2 | 76.9 | 67.9 | 63.0 |
| 1,1,2-三氯乙烷 | 83.5 | 80.7 | 74.9 | 97.2 | 95.5 | 95.2 | 92.6 | 76.3 | 63.9 | 90.3 | 86.6 | 85.2 |
| 甲苯 | 81.7 | 77.9 | 68.3 | 94.3 | 91.9 | 90.3 | 92.0 | 76.5 | 63.8 | 91.6 | 85.9 | 84.8 |
| 2-己酮 | 65.7 | 59.3 | 50.4 | 91.6 | 87.8 | 85.6 | 93.4 | 76.9 | 61.9 | 84.8 | 78.7 | 75.3 |
| 二溴一氯甲烷 | 86.4 | 84.1 | 75.8 | 95.7 | 93.1 | 91.5 | 92.1 | 71.9 | 57.7 | 90.3 | 84.9 | 84.1 |
| 1,2-二溴乙烷 | 77.8 | 75.2 | 65.3 | 93.8 | 91.1 | 90.5 | 81.3 | 59.3 | 44.4 | 79.4 | 72.0 | 68.6 |
| 四氯乙烯 | 70.2 | 65.4 | 56.0 | 93.9 | 91.9 | 91.7 | 95.8 | 80.8 | 66.8 | 95.0 | 93.0 | 93.0 |
| 乙苯 | 78.3 | 74.1 | 66.0 | 96.2 | 94.9 | 87.8 | 99.4 | 88.1 | 62.7 | 87.1 | 83.8 | 80.8 |

| 化合物 | FEP 回收率 (%) | | | PVA 回收率 (%) | | | PET 回收率 (%) | | | PVF 回收率 (%) | | |
|--------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h | 24h | 48h | 72h |
| 间/对二甲苯 | 67.5 | 60.4 | 51.4 | 95.5 | 92.5 | 84.7 | 86.7 | 80.9 | 54.5 | 78.8 | 72.6 | 67.4 |
| 三溴甲烷 | 78.7 | 74.4 | 65.8 | 98.3 | 95.5 | 85.5 | 87.5 | 67.1 | 46.5 | 77.7 | 69.6 | 63.9 |
| 苯乙烯 | 69.3 | 61.2 | 53.6 | 97.2 | 95.6 | 87.3 | 95.0 | 71.1 | 47.7 | 69.7 | 60.6 | 54.3 |
| 1,1,2,2-四氯乙烷 | 79.7 | 74.5 | 67.6 | 96.8 | 93.4 | 86.2 | 97.0 | 90.1 | 59.5 | 83.8 | 76.8 | 72.1 |
| 邻二甲苯 | 75.5 | 68.9 | 62.5 | 97.3 | 93.8 | 85.5 | 95.9 | 87.7 | 60.3 | 83.5 | 78.3 | 74.1 |
| 对乙基甲苯 | 59.3 | 50.6 | 42.9 | 96.7 | 93.0 | 85.2 | 94.5 | 93.1 | 59.5 | 80.0 | 70.0 | 66.5 |
| 1,3,5-三甲苯 | 63.1 | 55.0 | 47.5 | 94.7 | 90.8 | 83.4 | 90.7 | 87.5 | 58.0 | 80.9 | 72.1 | 68.0 |
| 1,2,4-三甲苯 | 57.8 | 48.2 | 40.9 | 95.0 | 90.6 | 83.9 | 90.4 | 81.2 | 54.9 | 80.2 | 64.9 | 59.2 |
| 乙酸丁酯 | 83.1 | 70.4 | 48.1 | 92.1 | 90.4 | 88.7 | 95.4 | 80.4 | 65.7 | 89.1 | 84.2 | 82.4 |

表 21 10 种 VOCs 组分的回收率范围

| 气袋材质类型 | 24 h 后回收率 (%) | | | | 48 h 后回收率 (%) | | | | 72 h 后回收率 (%) | | | |
|--------|---------------|------|------|------|---------------|------|------|------|---------------|------|------|------|
| | FEP | PVA | PET | PVF | FEP | PVA | PET | PVF | FEP | PVA | PET | PVF |
| 最小值 | 79.7 | 95.6 | 86.9 | 79.5 | 72.7 | 93.4 | 75.2 | 68.2 | 64.5 | 87.8 | 66.8 | 62.6 |
| 最大值 | 99.5 | 105 | 99.6 | 102 | 95.1 | 101 | 96.8 | 100 | 92.7 | 98.9 | 96.3 | 99.2 |
| 平均值 | 89.7 | 98.7 | 93.5 | 88.4 | 84.1 | 96.8 | 85.6 | 80.5 | 78.5 | 93.1 | 77.5 | 76.5 |

表 22 57 种 VOCs 组分的回收率范围

| 气袋材质类型 | 24 h 后回收率 (%) | | | | 48 h 后回收率 (%) | | | | 72 h 后回收率 (%) | | | |
|--------|---------------|------|------|------|---------------|------|------|------|---------------|------|------|------|
| | FEP | PVA | PET | PVF | FEP | PVA | PET | PVF | FEP | PVA | PET | PVF |
| 最小值 | 57.8 | 85.5 | 74.6 | 69.7 | 48.2 | 77.1 | 53.8 | 60.6 | 40.9 | 76.9 | 39.2 | 42.6 |
| 最大值 | 100 | 101 | 103 | 102 | 96.8 | 98.0 | 97.0 | 99.5 | 93.4 | 96.7 | 91.8 | 98.7 |
| 平均值 | 85.2 | 94.4 | 89.9 | 89.4 | 79.3 | 92.2 | 81.0 | 81.5 | 73.5 | 88.4 | 72.3 | 75.4 |

②非甲烷总烃的保存回收率试验

分别以甲烷+丙烷混合标准气体和多组分VOCs混合标准气体配制非甲烷总烃样品，在测定初始浓度后，分别保存24 h、48 h、72 h，按照《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 38-2017）测定气袋样品的非甲烷总烃浓度，按照公式（4）计算气袋保存回收率，当回收率低于70%时停止试验。以甲烷+丙烷和以VOCs组分混合标准气体为表征的非甲烷总烃保存回收率试验结果见表23。

表 23 非甲烷总烃的保存回收率

| 气袋材质及回收率 保存时间 (h) | 回收率 (%) | | | | | | | |
|-------------------------|-----------|-----|------|------|---------------|------|------|------|
| | 甲烷+丙烷混合标气 | | | | 多组分 VOCs 混合标气 | | | |
| | FEP | PVA | PET | PVF | FEP | PVA | PET | PVF |
| 24 | 95.7 | 无衰减 | 无衰减 | 无衰减 | 73.5 | 97.3 | 91.3 | 84.6 |
| 48 | 93.7 | 无衰减 | 97.6 | 97.8 | 60 | 98.5 | 83.3 | 81.1 |
| 72 | 89.2 | 无衰减 | 95.8 | 96.5 | - | 95.0 | 68.1 | 70.3 |

表23的试验结果表明，甲烷+丙烷混合标准气体的气袋保存回收率试验结果总体稳定，但无法真正反映非甲烷总烃样品在气袋中的浓度变化趋势。多组分VOCs混合标准气体并以非甲烷总烃为表征时，PVA材质气袋的保存效果最为理想，72 h后回收率仍为95.0%，其次是PVF、PET等材质气袋，而FEP材质气袋的保存效果相对最差，仅可保存8 h。该试验结果也与VOCs组分保存回收率试验结果趋势一致。然而，由于非甲烷总烃的定义是在HJ 38-2017规定的测定条件下，从总烃中扣除甲烷以后其他气态有机化合物的总和，即便有部分VOCs物质降解成其他化合物，

该部分VOCs物质的浓度对非甲烷总烃含量仍有一定贡献。因此，使用气袋法采集非甲烷总烃样品时，应按照HJ 38关于样品最长保存48 h的规定执行。

③废气实际样品的保存回收率试验

2022年6月，标准编制组在某家具制造厂喷涂工序废气排口（活性炭吸附工艺），在直接采样法采样系统的样品传输管线上连接一根三通管，一次性同步采集3个气袋（均为PVF材质），按照采样后立即测定初始浓度、保存24 h、48 h、72 h后测定的试验步骤，开展废气实际样品中VOCs组分和非甲烷总烃的保存回收率试验。现场采样时，废气样品温度为30℃，水分含量为5.3%。废气实际样品保存回收率试验结果见表24。

表 24 废气实际样品的保存回收率

| 试验项目 | 保存时间 | 初始浓度 | 回收率 (%) | | |
|---------------------------------|--------|------|---------|---------|---------|
| | | | 保存 24 h | 保存 48 h | 保存 72 h |
| VOCs 组分 (mg/m ³) | 丙酮 | 0.2 | 88.9 | 81.1 | 78.9 |
| | 异丙醇 | 1.1 | 未衰减 | 95.0 | 86.3 |
| | 二氯甲烷 | 8.9 | 91.5 | 90.7 | 76.2 |
| | 乙酸乙酯 | 9.3 | 89.5 | 87.5 | 73.5 |
| | 甲基异丁基酮 | 0.9 | 98.2 | 95.0 | 73.4 |
| | 甲苯 | 1.1 | 95.2 | 91.3 | 79.3 |
| | 乙苯 | 0.3 | 91.2 | 85.6 | 69.3 |
| | 间/对二甲苯 | 1.3 | 88.0 | 79.2 | 65.2 |
| | 邻二甲苯 | 0.5 | 86.5 | 74.7 | 64.3 |
| 非甲烷总烃 (mg/m ³) | | 13.8 | 98.6 | 94.2 | 93.5 |

表 24 的试验结果表明：实际样品中 VOCs 各组分回收率随着时间推移逐渐降低，48h 保存回收率在 74.7%~95.0%，72h 保存回收率在 64.3%~86.3%，因此本标准对于 VOCs 组分样品“通常情况下宜在采样后 48 h 内完成样品分析”的规定是适宜和可行的。非甲烷总烃的 72h 保存回收率明显高于 VOCs 组分的 72h 保存回收率，可能与 VOCs 组分降解成其他化合物后对非甲烷总烃含量仍有一定贡献的因素有关，标准气体试验结果（表 21~表 23）也是如此。

综合表 15~表 24 对不同组分和不同浓度 VOCs 混合标准气体和实际废气样品的保存回收率试验结果，本标准对气袋采集 VOCs 样品的分析时限的规定为：首先应根据所用分析方法的规定，在分析方法规定的时限内完成样品分析。分析方法未做规定的，应按照待测物质在相应材质气袋中保存回收率不低于 70% 的目标确定样品保存时间，宜在采样后 48 h 内完成样品分析。同批次样品中，有液滴凝结的样品需尽快完成分析，避免液滴被气袋内壁吸附。

（5）模拟含湿气体采样试验

2021年8月，标准编制组与南京埃森环境技术、杭州谱育科技等单位合作，研发了适用于固定污染源废气采样的模拟气体发生装置。以10种VOCs组分混合标准气体配制不同水分含量（绝对湿度）的模拟含湿气体，开展连续+冷凝（除湿）采样、瞬时+冷凝（除湿）采样和稀释采样等不同原理采样方法对非甲烷总烃和VOCs组分的可行性试验。试验方法和试验结果为：

①连续+冷凝（除湿）采样法的可行性试验。配制水分含量为 20%的模拟含湿气体样品，以连续+冷凝（除湿）方式采样 60min，流量控制在 0.1L/min。试验发现，由于含湿气体通过采样管的流量较低，长时间低流速采样易导致气体中的水汽堵塞采样管过滤器和采样管线，使采样流量极不稳定，而分别使用串联气液分离器或是电子制冷设备的直接采样法采样系统，以瞬时+冷凝（除湿）方式采样，气袋样品均无可见液滴。因此，标准编制组认为，当废气样品中水分含量较高时，不宜采用连续+冷凝（除湿）采样法，采用瞬时+冷凝（除湿）采样法可以有效去除气体样品中水分。

②冷凝液定量分析的可行性试验。冷凝液定量分析的前提是能够对气袋样品的采样体积进行准确计量。标准编制组与国内主流的真空箱采样装置生产厂家讨论后认为，现有真空箱采样装置的流量控制均使用孔板流量计，厂家进行了多次研发试验，仍无法满足小流量条件下对气袋采样体积的准确计量。此外，经实际采样验证，即便气体样品中水分含量在 20%以上时，连续采样 60min 所能收集到的冷凝液也仅为 2.5ml 左右。因此，标准编制组认为，基于现有气袋采样技术条件，同时也因为不再以连续+冷凝（除湿）采样法作为气袋采样预处理方式的选项，故本标准不再规定对冷凝液进行定量分析。

由于目前已发布的 DB 11/T 1484-2017、DB 13/T 5500-2022 等地方技术规范中，均提到了“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，脱水装置中的冷凝水应与样品气同步分析，冷凝水中的有机物含量应合并计入样品气浓度。”的要求，但无论是 GB/T 16157 或是上述地方技术规范均不是分析方法标准，对于将脱水装置中冷凝水定量分析结果合并计入样品气浓度的操作要求的方法来源是 US EPA Method 18 等美国 VOCs 监测分析方法标准，但缺乏基于国内真空箱气体采样装置研发技术水平的实际验证过程，无充分可靠的验证数据作为支撑。本次标准修订自开题环节就对高湿气体样品的冷凝除水以及将冷凝水定量分析结果合并计入样品气浓度在实际工作中的可行性进行了有针对性的研究，应用国内主流品牌的附带电子制冷装置的真空箱气体采样器进行采样试验，论证了在现有技术条件下，连续+冷凝（除湿）采样法和冷凝液定量分析不具有实际可操作性，对此操作要求做出了否定性的客观判断。

③瞬时+冷凝（除湿）直接采样法的可行性试验。

a.使用 10 种 VOCs 组分混合标气，配制水分含量为 16.6%、各组分理论浓度约为 0.1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的模拟含湿气体，对目前在气袋法采样中可对高水分含量废气进行气体除湿的玻璃材质气液分离器和电子制冷设备 2 种冷凝（除湿）装置（见图 4）开展 VOCs 组分采样结果的比对试验。2 种制冷装置相互之间的显著性差异比较结果见表 25。

表 25 气液分离器与电子制冷设备对 VOCs 组分采样效果的差异比较

| 目标物 | 比对结果 | 测试值 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$) | | | | |
|-----|------------|------------------------------------|--------|--------|---------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 氯乙烯 | 方法① (A) | 0.0984 | 0.0972 | 0.0962 | 0.0884 | 0.0919 |
| | 方法② (B) | 0.0824 | 0.0882 | 0.0884 | 0.0942 | 0.0919 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.0160 | 0.0090 | 0.0078 | -0.0058 | 0 |

| 目标物 | 比对结果 | 测试值 (μmol/mol) | | | | |
|------|--------------|----------------|---------|---------|---------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | <i>t</i> 值 | 1.69 | | | | |
| 丙烯醛 | 方法① (A) | 0.0882 | 0.0854 | 0.0841 | 0.0777 | 0.0839 |
| | 方法② (B) | 0.0734 | 0.0776 | 0.0764 | 0.0884 | 0.0829 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.0148 | 0.0078 | 0.0077 | -0.0107 | 0.001 |
| | <i>t</i> 值 | 1.14 | | | | |
| 丙酮 | 方法① (A) | 0.1006 | 0.0926 | 0.0956 | 0.0877 | 0.1014 |
| | 方法② (B) | 0.0909 | 0.0949 | 0.0901 | 0.1058 | 0.0991 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.0097 | -0.0023 | 0.0055 | -0.0180 | 0.0023 |
| | <i>t</i> 值 | 0.14 | | | | |
| 二氯甲烷 | 方法① (A) | 0.0936 | 0.0927 | 0.0904 | 0.0886 | 0.0911 |
| | 方法② (B) | 0.0829 | 0.0886 | 0.0887 | 0.0956 | 0.0934 |
| 二氯甲烷 | 配对差值 (A-B) | 0.0107 | 0.0042 | 0.0017 | -0.0070 | -0.0023 |
| | <i>t</i> 值 | 0.57 | | | | |
| 正己烷 | 方法① (A) | 0.1031 | 0.1021 | 0.0997 | 0.0999 | 0.1019 |
| | 方法② (B) | 0.0919 | 0.0979 | 0.0979 | 0.1074 | 0.1054 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.0112 | 0.0042 | 0.0018 | -0.0075 | -0.0035 |
| | <i>t</i> 值 | 0.45 | | | | |
| 乙酸乙酯 | 方法① (A) | 0.0901 | 0.0879 | 0.0849 | 0.0872 | 0.0967 |
| | 方法② (B) | 0.0839 | 0.0911 | 0.0854 | 0.1048 | 0.0962 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.0062 | -0.0032 | -0.0005 | -0.0175 | 0.0005 |
| | <i>t</i> 值 | 0.87 | | | | |
| 四氢呋喃 | 方法① (A) | 0.0691 | 0.0664 | 0.0669 | 0.0777 | 0.0852 |
| | 方法② (B) | 0.0704 | 0.0749 | 0.0697 | 0.1029 | 0.0904 |
| | 配对差值 (A-B) | -0.0013 | -0.0085 | -0.0028 | -0.0252 | -0.0052 |
| | <i>t</i> 值 | 2.36 | | | | |
| 苯 | 方法① (A) | 0.0941 | 0.0924 | 0.0919 | 0.0939 | 0.0951 |
| | 方法② (B) | 0.0832 | 0.0889 | 0.0881 | 0.1017 | 0.0992 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.0108 | 0.0035 | 0.0038 | -0.0078 | -0.0042 |
| | <i>t</i> 值 | 0.44 | | | | |
| 四氯化碳 | 方法① (A) | 0.0947 | 0.0926 | 0.0914 | 0.0947 | 0.0952 |
| | 方法② (B) | 0.0859 | 0.0916 | 0.0917 | 0.1027 | 0.1009 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.0088 | 0.0010 | -0.0003 | -0.0080 | -0.0057 |

| 目标物 | 比对结果 | 测试值 ($\mu\text{mol/mol}$) | | | | |
|--|------------|-----------------------------|--------|--------|---------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | $ t $ 值 | 0.34 | | | | |
| 丙烯 | 方法① (A) | 0.1029 | 0.1019 | 0.0999 | 0.0894 | 0.0936 |
| | 方法② (B) | 0.0901 | 0.0951 | 0.0944 | 0.0996 | 0.0967 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.0128 | 0.0068 | 0.0055 | -0.0102 | -0.0032 |
| | $ t $ 值 | 0.69 | | | | |
| 注: 方法①——气液分离器-瞬时+冷凝 (除湿) 直接采样法 方法②——电子制冷-瞬时+冷凝 (除湿) 直接采样法 | | | | | | |

表25的试验结果表明, 当自由度 $n-1=4$ 时, $T=2.776$ ($\alpha=0.05$, 双侧), 10种VOCs组分的比对结果均有 $|t| < T$ (2.776), $P > \alpha=0.05$ 。玻璃材质气液分离器和电子制冷设备2种冷凝 (除湿) 装置采集VOCs组分的试验结果无显著性差异。

b. b.使用 10 种 VOCs 组分混合标气, 配制水分含量约为 16.6%、低浓度 (各组分理论浓度约为 $0.1 \mu\text{mol/mol}$) 的模拟含湿气体, 以及水分含量约为 17%、高浓度 (各组分理论浓度约为 $4 \mu\text{mol/mol}$) 的模拟含湿气体, 分别使用串联玻璃材质气液分离器和电子制冷设备的直接采样法采集模拟含湿气体, 开展瞬时+冷凝 (除湿) 直接采样法对 VOCs 组分浓度的影响试验。TO-15 标准气体中部分水溶性较强的化合物见表 26, 使用 2 种制冷装置的瞬时+冷凝 (除湿) 直接采样法对低、高 2 个浓度水平 VOCs 组分浓度变化影响的试验结果见表 27 和表 28。

表 26 TO-15 标准气体中部分水溶性较强的化合物

| VOCs 组分 | 溶解性特征 |
|---------|---------------------------------|
| 丙烯醛 | 溶于水, 易溶于乙醇、丙酮等多数有机溶剂 |
| 丙酮 | 与水混溶, 可混溶于乙醇、乙醚、氯仿、油类、烃类等多数有机溶剂 |
| 异丙醇 | 可溶于水, 也可溶于醇、醚、苯、氯仿等多数有机溶剂 |
| 1,4-二噁烷 | 能与水及多数有机溶剂混溶 |
| 四氢呋喃 | 溶于水、乙醇、乙醚、丙酮、苯等多数有机溶剂 |
| 2-丁酮 | 溶于水、乙醇、乙醚, 可混溶于油类 |

表 27 使用气液分离器的瞬时+冷凝 (除湿) 直接采样法对 VOCs 组分浓度变化影响 ($n=5$)

| 组分浓度 VOCs 组分 | 低浓度 (各组分约为 $0.1 \mu\text{mol/mol}$) | 高浓度 (各组分约为 $4 \mu\text{mol/mol}$) |
|-----------------|---|---------------------------------------|
| | 高湿气体测定值与理论浓度的相对误差 (%) | |
| 氯乙烯 | -5.6 | -4.2 |
| 丙烯醛 | -16.3 | -20.1 |
| 丙酮 | -4.4 | -3.5 |
| 二氯甲烷 | -8.7 | -5.1 |
| 正己烷 | 1.4 | 2.1 |

| | | |
|------|-------|-------|
| 乙酸乙酯 | -10.6 | -7.2 |
| 四氢呋喃 | -26.9 | -20.0 |
| 苯 | -6.5 | -2.5 |
| 四氯化碳 | -6.2 | 1.1 |
| 丙烯 | -2.5 | -3.5 |

表 28 使用电子制冷设备的瞬时+冷凝（除湿）直接采样法对 VOCs 组分浓度变化影响（n=5）

| 组分浓度 VOCs 组分 | 低浓度 (各组分约为 0.1 $\mu\text{mol/mol}$) | 高浓度 (各组分约为 4 $\mu\text{mol/mol}$) |
|-----------------|---|---------------------------------------|
| | 高湿气体测定值与理论浓度的相对误差 (%) | |
| 氯乙烯 | -11.0 | -4.2 |
| 丙烯醛 | -20.7 | -18.1 |
| 丙酮 | -3.9 | -5.2 |
| 二氯甲烷 | -10.2 | -6.0 |
| 正己烷 | 0.1 | 1.1 |
| 乙酸乙酯 | -7.7 | -10.5 |
| 四氢呋喃 | -18.3 | -15.1 |
| 苯 | -7.8 | -5.2 |
| 四氯化碳 | -5.4 | 2.1 |
| 丙烯 | -4.8 | -4.3 |

表27~表28的试验结果表明，无论是高浓度或是低浓度，使用玻璃材质气液分离器或电子制冷设备的瞬时+冷凝（除湿）直接采样法对丙烯醛、四氢呋喃这二个水溶性较强的VOCs组分有较大影响，浓度损失接近20%，对其他VOCs组分的浓度损失大多在10%以内，影响相对较小。丙酮也是水溶性较强组分，但在混合标准气体浓度变化影响试验的损失在5%以内，课题组为了证实在浓度变化影响试验中，VOCs组分混合标准气体中不同组分可能存在水溶性的竞争影响，采用丙酮单组分标气（0.3 $\mu\text{mol/mol}$ ）进行确认，发现在水分含量为17%时，丙酮的测定值与理论值相对误差超过20%。因此，瞬时+冷凝（除湿）直接采样法不适合水溶性较强的VOCs组分的采样。

c.为进一步验证瞬时+冷凝（除湿）直接采样法对于水溶性VOCs组分的损失影响，根据专家建议，标准编制组于2023年4月，配制水分含量约为16%、含有57种VOCs组分（各组分理论浓度约为0.1 $\mu\text{mol/mol}$ ）的模拟含湿气体，使用2个品牌电子制冷设备，以瞬时+冷凝（除湿）直接采样法采集模拟含湿气体，以预浓缩-GC-MS法分析，全面论证瞬时+冷凝（除湿）直接采样法对于更多VOCs组分的损失影响。如上所述，为排除VOCs混合标准气体中不同组分可能存在水溶性的竞争影响，丙酮以单组分标气（0.3 $\mu\text{mol/mol}$ ）进行确认。2种品牌电子制冷设备的瞬时+冷凝（除湿）直接采样法对57种VOCs组分浓度变化趋势一致，影响试验结果见表29。

表 29 使用电子制冷设备的瞬时+冷凝(除湿)直接采样法对 57 种 VOCs 组分浓度变化影响 (n=3)

| VOCs 组分 \ 组分浓度 | 高湿气体测定值与理论浓度的相对误差 (%) | |
|---------------------|-----------------------|--------------|
| | <15% | ≥15% |
| 丙烯 | √ | |
| 二氯二氟甲烷 | √ | |
| 一氯甲烷 | √ | |
| 1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷 | √ | |
| 氯乙烯 | √ | |
| 1,3-丁二烯 | √ | |
| 一溴甲烷 | √ | |
| 氯乙烷 | √ | |
| 丙烯醛 | | √ |
| 丙酮 | | √* (单组分标气确认) |
| 一氟三氯甲烷 | √ | |
| 异丙醇 | | √ |
| 1,1-二氯乙烯 | √ | |
| 二硫化碳 | √ | |
| 二氯甲烷 | √ | |
| 1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷 | √ | |
| 反-1,2-二氯乙烯 | √ | |
| 1,1-二氯乙烷 | √ | |
| 甲基叔丁基醚 | √ | |
| 乙酸乙烯酯 | √ | |
| 2-丁酮 | | √ |
| 顺-1,2-二氯乙烯 | √ | |
| 正己烷 | √ | |
| 氯仿 | √ | |
| 乙酸乙酯 | √ | |
| 四氢呋喃 | | √ |
| 1,2-二氯乙烷 | √ | |
| 1,1,1-三氯乙烷 | √ | |
| 苯 | √ | |
| 四氯化碳 | √ | |
| 环己烷 | √ | |
| 1,2-二氯丙烷 | √ | |
| 一溴二氯甲烷 | √ | |
| 三氯乙烯 | √ | |
| 1,4-二噁烷 | | √ |
| 甲基丙烯酸甲酯 | √ | |
| 正庚烷 | √ | |
| 顺-1,3-二氯丙烯 | √ | |

| 组分浓度 VOCs 组分 | 高湿气体测定值与理论浓度的相对误差 (%) | |
|---|-----------------------|------|
| | <15% | ≥15% |
| 4-甲基-2-戊酮 | √ | |
| 反-1,3-二氯乙烯 | √ | |
| 1,1,2-三氯乙烷 | √ | |
| 甲苯 | √ | |
| 2-己酮 | √ | |
| 二溴一氯甲烷 | √ | |
| 1,2-二溴乙烷 | √ | |
| 四氯乙烯 | √ | |
| 乙苯 | √ | |
| 间/对二甲苯 | √ | |
| 三溴甲烷 | √ | |
| 苯乙烯 | √ | |
| 1,1,2,2-四氯乙烷 | √ | |
| 邻二甲苯 | √ | |
| 对乙基甲苯 | √ | |
| 1,3,5-三甲苯 | √ | |
| 1,2,4-三甲苯 | √ | |
| 乙酸丁酯 | √ | |
| 注：此表仅供参考，实际废气中水溶性 VOCs 浓度变化影响受温度、共存有机物和无机物等因素的综合影响。 | | |

d.在当前的实际工作中，对于固定污染源废气挥发性有机物排放量核算和监测需求仍然以非甲烷总烃为主，通常情况下并不单独测定VOCs组分，实际废气样品中是否含有水溶性VOCs组分往往是不可预见的。因此，有必要进一步验证当废气中含有水溶性VOCs组分并以非甲烷总烃测定结果为表征时，瞬时+冷凝（除湿）直接采样法对非甲烷总烃测定结果的影响。2023年6月，标准编制组配制水分含量约为18%、含有10种VOCs组分（各组分理论浓度约为4 μmol/mol）的模拟含湿气体，分别以瞬时+冷凝（除湿）直接采样法（使用电子制冷设备）和现行标准（直接采样法+气袋加热分析）采集模拟含湿气体，以GC-FID法（HJ 38）测定非甲烷总烃浓度，以一组7次试验结果均值的相对偏差计。试验结果表明：瞬时+冷凝（除湿）直接采样法采集的非甲烷总烃样品的均值为68.0mg/m³，现行标准（直接采样法+气袋加热分析）采集非甲烷总烃样品的均值为79.8mg/m³，两者的相对偏差为7.98%。

根据表27~表29的试验结果，标准编制组认为：

a.当高湿废气中待测物质为非水溶性VOCs组分时，使用气液分离器或电子制冷设备2种制冷装置的瞬时+冷凝（除湿）直接采样法均可行，两种制冷装置的采样效果无明显差异。

b.当高湿废气中待测物质为具有较强水溶性的VOCs组分时，瞬时+冷凝（除湿）直接采样法对其浓度的损失影响较大，建议按现行标准直接采样，当气袋中有明显可见液滴时，需在实验室内将气袋加热后再上机分析。

c.当高湿废气中含有水溶性VOCs组分并以非甲烷总烃表征时，瞬时+冷凝（除湿）直接采样

法的样品测定结果略低于直接采样后将气袋加热分析的测定结果，但相对偏差在10%以内。

④稀释采样法对模拟含湿气体的适用性试验。

2021年12月，配制水分含量为0%、5%、10%、15%和20%，含有10种VOCs组分（各组分浓度约为2 $\mu\text{mol/mol}$ ）的模拟含湿气体，使用稀释采样法采样于PVA材质气袋中，开展稀释采样法对不同水分含量模拟含湿气体的适用性试验，定量分析方法为预浓缩-GC-MS法，计算5%、10%、15%和20%条件下与干气体条件下各组分测定值的相对偏差，试验结果见表30。

表 30 稀释采样法对不同水分含量模拟含湿气体的采样结果比较

| 水分含量 VOCs 组分 | 5% | 10% | 15% | 20% |
|-----------------|------------------------|------|------|-------------|
| | 含湿气体与干气体样品测定值的相对偏差 (%) | | | |
| 丙烯 | 4.0 | 1.3 | 15.6 | 55.9 |
| 氯乙烯 | 6.1 | 5.3 | 9.0 | 54.1 |
| 丙烯醛 | 17.6 | 22.9 | 12.1 | 37.3 |
| 丙酮 | 7.0 | 8.4 | 0.3 | 35.0 |
| 二氯甲烷 | 7.7 | 2.3 | 9.1 | 46.3 |
| 正己烷 | 0.9 | 5.1 | 16.7 | 55.5 |
| 乙酸乙酯 | 2.9 | 4.1 | 8.2 | 13.4 |
| 四氢呋喃 | 1.9 | 0.7 | 13.5 | 56.9 |
| 苯 | 2.6 | 2.2 | 14.4 | 53.2 |
| 四氯化碳 | 2.6 | 7.0 | 19.4 | 61.7 |

表 30 的试验结果表明，当气体样品中水分含量在 5%~15%时，使用稀释采样的模拟含湿气体与相同采样条件下干气体样品浓度相对偏差在 0.3%~19.4%；当气体样品中水分含量达到 20%时，多数 VOCs 组分的相对偏差超过了 40%，最高达到 60%以上。因此，标准编制组认为，稀释采样法不适用于水分含量高于 15%的高湿气体中 VOCs 组分样品采集。

(6) 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法和稀释采样法对高温低湿气体的适用性试验

2022 年 3 月，在模拟气体发生装置中将 10 种 VOCs 组分混合标准气体加热后通入高温混合腔，配制模拟高温低湿气体（各组分浓度约为 2 $\mu\text{mol/mol}$ ，水分含量为 4.6%，气体温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ ），分别使用串联电子制冷设备的直接采样法采样系统和稀释采样法采样系统，开展瞬时+冷凝（除湿）直接采样法和稀释采样法对 150 $^{\circ}\text{C}$ 以上高温气体进行降温预处理采样的适用性试验（经过 2 种预处理方法后采集的气体样品实际温度无法准确测定，但气袋样品均为室温状态），定量分析方法为预浓缩-GC-MS 法，试验结果见表 31。由于现行标准不适用于 150 $^{\circ}\text{C}$ 以上高温气体的采样，故以经过 2 种预处理方法采样的气体样品实测浓度平均值与模拟高温低湿气体的理论浓度的相对误差进行结果评价。

表 31 冷凝（除湿）直接采样法和稀释采样法对模拟高温气体的采样结果比较（n=8）

| 化合物 | 电子制冷+直接采样 | 稀释采样法 |
|-----|-----------|-------|
|-----|-----------|-------|

| | 预处理后气体样品 浓度平均值 ($\mu\text{mol/mol}$) | 与理论浓度的 相对误差 (%) | 预处理后气体样品 浓度平均值 ($\mu\text{mol/mol}$) | 与理论浓度的 相对误差 (%) |
|------------|--|--------------------|--|--------------------|
| 乙烯 | 2.10 | 5.0 | 1.96 | -1.8 |
| 氯乙烯 | 2.23 | 11.7 | 1.99 | -0.6 |
| 二氯甲烷 | 1.96 | -2.2 | 1.90 | -4.9 |
| 正己烷 | 1.93 | -3.7 | 1.87 | -6.3 |
| 苯 | 1.86 | -7.1 | 1.86 | -7.2 |
| 四氯化碳 | 1.94 | -2.9 | 1.80 | -9.8 |
| 丙烯醛 | 2.19 | 9.7 | 1.52 | -23.8 |
| 丙酮 | 1.75 | -12.3 | 1.94 | -3.1 |
| 乙酸乙酯 | 2.07 | 3.5 | 1.81 | -9.3 |
| 四氢呋喃 | 2.15 | 7.4 | 1.81 | -9.7 |

表 31 的试验结果表明，使用电子制冷设备的瞬时+冷凝（除湿）直接采样法和稀释采样法对 150℃ 以上高温气体进行降温预处理采样，8 种 VOCs 组分的气体样品浓度与模拟高温气体理论浓度的相对误差约在 -9.7%~11.7% 之间，丙酮和丙烯醛 2 种 VOCs 组分的相对误差略高。串联电子制冷设备的瞬时+冷凝（除湿）直接采样法和稀释采样法对 150℃ 以上高温气体总体上适用。

6.2 聚四氟乙烯材质采样管的加热释放试验

现行标准规定的气袋采样系统中，采样管内壁多为不锈钢或内衬聚四氟乙烯材料（Teflon）或石英玻璃等材质。相关资料显示，虽然聚四氟乙烯材质的最高安全耐热温度为 200℃，然而，由于聚四氟乙烯材质管线在制造过程中需要添加一定量的潜溶剂，以使聚四氟乙烯原料软化后注塑成型，因此，聚四氟乙烯管在加热条件下可能存在一定浓度的 VOCs 组分释放。同时，由于不同厂家使用的潜溶剂类型有所不同，导致不同品牌聚四氟乙烯管加热释放的 VOCs 组分和浓度也可能有所不同。本试验是某品牌首次使用的聚四氟乙烯材质采样管加热并保持在 120℃ 的状态下，将除烃空气（4.3.2）通入采样管，瞬时采样，GC-FID 法（HJ 38）测定非甲烷总烃，以确认聚四氟乙烯采样管加热释放的非甲烷总烃浓度，试验结果见表 32。

表 32 聚四氟乙烯材质采样管在 120℃ 时的加热释放试验结果

| 项目 | 试验结果 | 非甲烷总烃浓度 (mg/m^3) | | |
|--------------------------------|------|-----------------------------|-------|-------|
| | | 第 1 次 | 第 2 次 | 第 3 次 |
| 甲烷 | | 1.07 | 1.07 | 1.07 |
| 总烃 | | 19.6 | 10.4 | 10.9 |
| 非甲烷总烃 | | 18.53 | 9.33 | 9.83 |
| 注：加热释放的特征化合物为 2,2,4,6,6-五甲基庚烷。 | | | | |

表 32 的试验结果表明：在 120℃ 持续加热状态下，3 次试验中非甲烷总烃浓度为 9.33 mg/m^3 ~18.53 mg/m^3 。由于国家和地方对污染源废气排放标准对非甲烷总烃控制限值愈加趋严，

例如北京市《电子工业大气污染物排放标准》（DB11/1631-2019），第二时段固定污染源废气中非甲烷烃排放浓度限值为 10 mg/m³。在如此严格的排放控制要求下，聚四氟乙烯管线受热后释放本底影响不容忽视。因此，标准编制组认为，在气袋采样系统中，前端插入排气筒的采样管内壁材质宜优先选用不锈钢或石英玻璃材质，如果采样管内壁为聚四氟乙烯材质，在首次使用前需充分加热老化，使采样系统空白测定值趋于稳定，降低或消除潜溶剂受热持续散发的挥发性有机物影响样品测定结果。此外，采样管至气袋采样箱之间的样品传输管线应尽可能短，通常不宜超过 50 cm，防止废气在传输管线中冷凝或吸附。

7 方法比对

7.1 方法比对方案

c.根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）5.6.2 的规定：修订标准的，应与现行标准进行比对。由于本标准为采样方法标准，标准编制组计划以修订标准中新增的冷凝（除湿）法和稀释法 2 种预处理方法，分别以适当浓度的模拟含湿气体样品和典型处理工艺的污染源废气排口作为测试对象，使用统一的实验室分析方法，开展与现行标准的方法比对。根据本标准修订确定的技术路线，结合国内现行固定污染源废气采样方法标准规范（如 GB/T 16157-1996 和 HJ/T 397-2007 等）关于气体样品采集要求，使用满足本标准要求的国产品牌真空箱采样系统（含除湿设备）或稀释装置，按照 HJ 168 规定的方法比对要求，以及 HJ 1286 规定的以参比方法与 NMHC-CEMS 进行比对的要求，按表 33 的方法比对方案开展污染源废气非甲烷总烃和 VOCs 组分的方法比对试验。

表 33 《固定污染源废气 挥发性有机物采样 气袋法》方法比对方案

| 内容 | 方案一：瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与现行标准 以及与固定污染源 NMHC-CEMS 的比对 | 方案二：稀释采样法与现行标准的比对 |
|-----------|---|---|
| 测试对象 | ①模拟含湿气体样品：含 5~6 种非水溶性 VOCs 组分的混合标气，水分含量约为 15%~20%； ②实际样品：具备连续稳定工况的污染源废气排放口，需具备温度≤150℃、湿度约为 15%~20%，VOCs 组分为非水溶性。 | ①模拟含湿气体样品：含 10 种有代表性的 VOCs 组分的混合标气，水分含量约为 5%~10%； ②实际样品： a.使用活性炭吸附处理工艺并具备连续稳定工况的污染源废气排放口，需具备温度≤100℃、湿度≤15%，VOCs 组分浓度较高； b.加油站油气回收处理设施出口，常温低湿度，非甲烷总烃浓度极高。 |
| 比对项目和分析方法 | ①非甲烷总烃（GC-FID，HJ 38 和 HJ 1286）； ②VOCs 组分（预浓缩-GC-MS 法，参照 USEPA TO-15A）。 注：当气袋中有明显可见液滴时，需加热分析。 | ①非甲烷总烃（GC-FID，HJ 38）； ②VOCs 组分（便携式 GC-MS 法，GC-FID 参照 HJ 1261，预浓缩-GC-MS 法参照 USEPA TO-15A）。 注：理论稀释比为 100:1 和 35:1。 |
| 评价方法 | 1. 每个比对试验中，采集至少 7 组样品，以配对样品的 <i>t</i> 检验法进行显著性差异评价。 2. 与在线方法比对时，采集至少 9 组数据对，以 HJ 1286 附录 C 正确度比对要求进行评价。 | |

7.2 方法比对过程及结论

(1) 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与现行标准方法以及与非甲烷总烃在线监测方法比对试验

①模拟含湿气体样品的方法比对试验

a.非甲烷总烃的方法比对试验

2022年9月，按照表33中方案一/①，配制水分含量为18%、含7种VOCs组分（苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙苯，单组分浓度为 $5\mu\text{mol/mol}$ ）的混合标准气体，作为非甲烷总烃测试模拟含湿气体样品，开展瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与现行标准对模拟含湿气体非甲烷总烃的方法比对试验，以GC-FID法（HJ 38）定量分析。方法比对结果见表34。

表34 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与现行标准对非甲烷总烃的方法比对结果

（模拟含湿气体样品）

| 样本数量 (n) | 方法① (A) (mg/m^3) | 方法② (B) (mg/m^3) | 配对差值 ($d=A-B$) (mg/m^3) |
|---|--|--|---|
| 1 | 128.3 | 131.4 | -3.1 |
| 2 | 124.3 | 138.2 | -13.9 |
| 3 | 128.1 | 139.4 | -11.3 |
| 4 | 135 | 131.3 | 3.7 |
| 5 | 128.2 | 131.5 | -3.3 |
| 6 | 139.3 | 137.5 | 1.8 |
| 7 | 138 | 131.5 | 6.5 |
| \bar{d} | -2.8 | | |
| S_d | 7.59 | | |
| $ t $ | 0.98 | | |
| 平均值 | 131.6 | 134.4 | / |
| 相对偏差 (%) | 1.1 | | / |
| 注：方法①——现行标准（直接采样法+气袋加热分析） 方法②——修订标准（瞬时+冷凝（除湿）直接采样法+气袋直接分析） | | | |

表34的比对结果表明，当自由度 $n-1=6$ 时， $T=2.447$ ($\alpha=0.05$ ，双侧)，非甲烷总烃的比对结果 $|t| < T$ (2.447)， $P > \alpha=0.05$ 。

b. VOCs组分的方法比对试验

2022年4月，按照表33中方案一/①，使用含5种非水溶性VOCs组分（氯乙烯、二氯甲烷、正己烷、苯、四氯化碳，单组分浓度为 $0.1\mu\text{mol/mol}$ ）混合标准气体，配制成水分含量约为16.4%的模拟含湿气体样品，使用串联电子制冷设备的瞬时+冷凝（除湿）直接采样法，开展瞬

时+冷凝（除湿）直接采样法与现行标准对模拟含湿气体 VOCs 组分的方法比对试验，以预浓缩-GC-MS 法定量分析。用现行标准采集的气袋样品均有明显可见液滴，该批样品全部加热至 90℃ 后上机分析。方法比对结果见表 35。

表 35 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与现行标准对 VOCs 组分的方法比对结果

（模拟含湿气体样品）

| 目标物 | 比对内容 | 测试结果 (μmol/mol) | | | | | | |
|---|------------|-----------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 氯乙烯 | 方法① (A) | 0.106 | 0.0844 | 0.082 | 0.082 | 0.087 | 0.1026 | 0.088 |
| | 方法② (B) | 0.089 | 0.1036 | 0.100 | 0.106 | 0.102 | 0.080 | 0.092 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.017 | -0.019 | -0.018 | -0.025 | -0.015 | 0.022 | -0.004 |
| | t 值 | 0.85 | | | | | | |
| 二氯甲烷 | 方法① (A) | 0.096 | 0.087 | 0.084 | 0.084 | 0.090 | 0.100 | 0.093 |
| | 方法② (B) | 0.086 | 0.097 | 0.093 | 0.099 | 0.094 | 0.079 | 0.087 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.010 | -0.011 | -0.008 | -0.014 | -0.004 | 0.021 | 0.006 |
| | t 值 | 0.01 | | | | | | |
| 正己烷 | 方法① (A) | 0.113 | 0.105 | 0.106 | 0.109 | 0.119 | 0.126 | 0.121 |
| | 方法② (B) | 0.114 | 0.127 | 0.118 | 0.126 | 0.119 | 0.106 | 0.115 |
| | 配对差值 (A-B) | -0.001 | -0.021 | -0.012 | -0.017 | 0 | 0.020 | 0.006 |
| | t 值 | 0.67 | | | | | | |
| 苯 | 方法① (A) | 0.115 | 0.104 | 0.103 | 0.102 | 0.108 | 0.118 | 0.111 |
| | 方法② (B) | 0.102 | 0.113 | 0.107 | 0.116 | 0.109 | 0.095 | 0.102 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.014 | -0.009991 | -0.004 | -0.014 | -0.001 | 0.023 | 0.009 |
| | t 值 | 0.50 | | | | | | |
| 四氯化碳 | 方法① (A) | 0.107 | 0.099 | 0.099 | 0.100 | 0.109 | 0.119 | 0.112 |
| | 方法② (B) | 0.102 | 0.114 | 0.106 | 0.115 | 0.108 | 0.097 | 0.114 |
| | 配对差值 (A-B) | 0.006 | -0.016 | -0.007 | -0.014 | 0.001 | 0.022 | -0.002 |
| | t 值 | 0.29 | | | | | | |
| 注：方法①——现行标准（直接采样法+气袋加热分析） 方法②——修订标准（瞬时+冷凝（除湿）直接采样法+气袋直接分析） | | | | | | | | |

表 35 的比对结果表明，当自由度 $n-1=6$ 时， $T=2.447$ ($\alpha=0.05$ ，双侧)，5 种非水溶性 VOCs 组分的比对结果均有 $|t| < T (2.447)$ ， $P > \alpha = 0.05$ 。

②实际样品的方法比对试验

2022年11月，标准编制组按照表33中方案一/②，在某新材料企业电加热/催化氧化法治理工艺的固定污染源废气排放口，开展瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与现行标准对实际样品非甲烷总烃和VOCs组分的方法比对试验，以及瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与非甲烷总烃在线监测方法的比对试验。现场废气温度近120℃，水分含量约为15%（在14.6%~15.3%波动）。用现行标准采样的部分气袋样品内有少量可见液滴，故先将气袋加热到温度80℃后再上机分析。非甲烷总烃和VOCs组分的比对试验结果分别见表36和表37；将瞬时+冷凝（除湿）直接采样法+GC-FID法（HJ 38）作为参比方法，与该废气排口同时段NMHC-CEMS方法（全程伴热）进行比对，并按照HJ 1286附录C进行正确度评价，比对结果见表38。

表36 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与现行标准对非甲烷总烃的方法比对结果
(实际样品)

| 样本数量 (<i>n</i>) | 方法① (<i>A</i>) (mg/m ³) | 方法② (<i>B</i>) (mg/m ³) | 配对差值 (<i>d=A-B</i>) (mg/m ³) |
|---|---|---|--|
| 1 | 38.7 | 39.8 | -1.1 |
| 2 | 39.7 | 40.3 | -0.6 |
| 3 | 39.1 | 40.1 | -1.0 |
| 4 | 39.5 | 41.4 | -1.9 |
| 5 | 40.3 | 41.3 | -1.0 |
| 6 | 39.7 | 39.6 | 0.1 |
| 7 | 38.7 | 36.2 | 2.5 |
| \bar{d} | -4.3 | | |
| S_d | 1.4 | | |
| $ t $ | 0.80 | | |
| 平均值 | 39.4 | 39.8 | / |
| 相对偏差 (%) | 0.6 | | / |
| 注：方法①——现行标准（直接采样法+气袋加热分析） 方法②——修订标准（瞬时+冷凝（除湿）直接采样法+气袋直接分析） | | | |

表37 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与现行标准对VOCs组分的方法比对结果
(实际样品)

| 目标物 | 比对内容 | 测试结果 (μmol/mol) | | | | | | |
|-----|---------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 丙烯 | 方法① (<i>A</i>) | 0.556 | 0.607 | 0.597 | 0.592 | 0.601 | 0.539 | 0.551 |
| | 方法② (<i>B</i>) | 0.559 | 0.603 | 0.576 | 0.543 | 0.503 | 0.597 | 0.552 |
| | 配对差值 (<i>A-B</i>) | -0.003 | 0.004 | 0.021 | 0.049 | 0.098 | -0.058 | -0.001 |

| 目标物 | 比对内容 | 测试结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | | | | | | |
|---|------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | $ t $ 值 | 0.86 | | | | | | |
| 丙烷 | 方法① (A) | 28.40 | 32.11 | 30.68 | 29.77 | 31.83 | 29.27 | 29.29 |
| | 方法② (B) | 28.43 | 30.68 | 29.35 | 28.81 | 27.61 | 31.16 | 27.13 |
| 丙烷 | 配对差值 (A-B) | -0.03 | 1.43 | 1.32 | 0.96 | 4.23 | -1.88 | 2.16 |
| | $ t $ 值 | 1.64 | | | | | | |
| 注：方法①——现行标准（直接采样法+气袋加热分析） 方法②——修订标准（瞬时+冷凝（除湿）直接采样法+气袋直接分析） | | | | | | | | |

表 36~表 37 的比对结果表明，当自由度 $n-1=6$ 时， $T=2.447$ ($\alpha=0.05$ ，双侧)，各化合物的比对结果均有 $|t| < T$ (2.447)， $P > \alpha=0.05$ ，瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与现行标准采样+气袋加热分析 2 种采样方法的比对结果无显著性差异。

表 38 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法与在线监测方法对非甲烷总烃的方法比对结果
(NMHC-CEMS 实际样品)

| 样本数量 (n) | 参比方法① (A) (mg/m^3) | NMHC-CEMS② (B) (mg/m^3) | 数据对差值 (B-A) (mg/m^3) |
|---|-------------------------------------|--|---------------------------------------|
| 1 | 39.8 | 33.11 | -6.69 |
| 2 | 40.3 | 32.93 | -7.37 |
| 3 | 40.1 | 30.24 | -9.86 |
| 4 | 41.4 | 28.01 | -13.39 |
| 5 | 41.3 | 26.52 | -14.78 |
| 6 | 39.6 | 25.7 | -13.9 |
| 7 | 36.2 | 25.79 | -10.41 |
| 8 | 34.0 | 26.25 | -7.75 |
| 9 | 30.0 | 29.15 | -0.85 |
| 平均值 | 38.1 | 28.63 | -9.47 |
| 正确度 | -9.47 | | |
| 注：方法①——修订标准（瞬时+冷凝（除湿）直接采样法+气袋直接分析） 方法②——NMHC-CEMS 方法（全程伴热） 根据 HJ 1286-2023 附录 C，当参比方法测量 NMHC 浓度的平均值 $< 50\text{mg/m}^3$ 时，绝对误差平均值应在 $\pm 20\text{mg/m}^3$ 以内。 | | | |

表 38 的比对结果表明，使用瞬时+冷凝（除湿）直接采样法采集非甲烷总烃样品，以 GC-FID 法 (HJ 38) 定量分析，参比方法测量结果与同时段 NMHC-CEMS 监测数据的绝对误差的平均值为 -9.47mg/m^3 ，满足 HJ 1286 附录 C 的正确度比对技术要求。结合表 36 和表 37 的比对结果，

在使用气袋法采样过程中，如果能够按照本标准的各项规定，对气袋质量、采样系统和气袋加热温度等环节做好质控，以 HJ 38 作为参比方法与 NMHC-CEMS 的比对结果可满足非甲烷总烃连续监测技术规范的要求。

(2) 稀释采样法与现行标准的方法比对试验结果

①模拟含湿气体样品的方法比对试验

a.非甲烷总烃的方法比对试验

2022年3月，按照表33中方案二/①，配制水分含量为3.4%、含有10种VOCs组分（单组分浓度为12 μmol/mol）混合标准气体的模拟气体样品，开展稀释采样法（理论稀释比为100:1）与现行标准（直接采样法）测定非甲烷总烃的方法比对试验，以GC-FID法（HJ 38）定量分析。此外，分别使用理论稀释比为100:1和35:1的2套稀释采样装置，开展不同稀释比的比对试验，以确认在不同稀释比条件下非甲烷总烃采样结果的可比性。方法比对结果见表39，不同稀释比的比对结果见表40。

表 39 稀释采样法与现行标准对非甲烷总烃的方法比对结果

（模拟含湿气体样品）

| 样本数量 (<i>n</i>) | 方法① (<i>A</i>) (mg/m ³) | 方法② (<i>B</i>) (mg/m ³) | 配对差值 (<i>d=A-B</i>) (mg/m ³) |
|--|---|---|--|
| 1 | 173.6 | 169.1 | 4.5 |
| 2 | 171.1 | 167.1 | 4.0 |
| 3 | 169.0 | 166.1 | 2.9 |
| 4 | 171.3 | 169.1 | 2.2 |
| 5 | 170.7 | 168.1 | 2.6 |
| 6 | 174.7 | 171.1 | 3.6 |
| 7 | 169.5 | 185.1 | -15.6 |
| 8 | 171.7 | 190.3 | -18.6 |
| 9 | 168.6 | 187.8 | -19.2 |
| \bar{d} | | | -3.7 |
| S_d | | | 10.6 |
| $ t $ | | | 0.929 |
| 平均值 | 171.1 | 174.9 | / |
| 相对偏差 (%) | 1.08 | | / |
| 注：方法①——现行标准（直接采样法） 方法②——修订标准（稀释采样法，稀释后样品测定结果按照实测稀释比 101.3 进行还原） | | | |

表 40 不同稀释比条件下非甲烷总烃的比对结果

(模拟含湿气体样品)

| 样本数量 (<i>n</i>) | 实测稀释比=101.3 (<i>A</i>) (mg/m ³) | 实测稀释比=36.6 (<i>B</i>) (mg/m ³) | 配对差值 (<i>d=A-B</i>) (mg/m ³) |
|----------------------|---|--|--|
| 1 | 191.6 | 191.5 | 0.1 |
| 2 | 190.0 | 188.7 | 1.3 |
| 3 | 187.4 | 191.7 | -4.3 |
| 4 | 189.9 | 191.7 | -1.8 |
| 5 | 189.3 | 190.4 | -1.1 |
| 6 | 190.4 | 190.9 | -0.5 |
| 7 | 187.9 | 190.1 | -2.2 |
| \bar{d} | -1.21 | | |
| S_d | 1.80 | | |
| $ t $ | 1.79 | | |
| 平均值 | 189.5 | 190.7 | / |
| 相对偏差 (%) | 0.32 | | / |

表 39 的比对结果表明, 当自由度 $n-1=8$ 时, $T=2.306$ ($\alpha=0.05$, 双侧), 稀释采样法与现行标准对非甲烷总烃的比对结果 $|t| < T(2.306)$, $P > \alpha=0.05$ 。2 个方法 9 次采样结果平均值之间相对偏差为 1.08%。稀释采样法与现行标准对模拟气体中的非甲烷总烃的采样结果无显著性差异, 稀释采样法适用于包含水溶性 VOCs 组分并以非甲烷总烃为表征的气体样品的采集。

表40的比对结果表明, 当自由度 $n-1=6$ 时, $T=2.447$ ($\alpha=0.05$, 双侧), 2个稀释比对非甲烷总烃的比对结果 $|t| < T(2.447)$, $P > \alpha=0.05$ 。2个稀释比7次采样结果平均值的相对偏差为0.32%。在不同稀释比条件下非甲烷总烃采样结果具有可比性。

b.VOCs 组分的方法比对试验

2021年12月, 按照表33中方案二的①, 使用含有10种有代表性的VOCs组分混合标准气体, 配制成水分含量约为7%、各组分浓度为500 nmol/mol的模拟含湿气体样品, 开展稀释采样法(理论稀释比为100:1)与现行标准对模拟含湿气体样品中VOCs组分的方法比对试验, 以GC-MS法定量分析。方法比对结果见表41。

表 41 稀释采样法与现行标准对 VOCs 组分的方法比对结果

(模拟含湿气体样品)

| 化合物 | 比对内容 | 测试结果 (nmol/mol) | | | | | | |
|---------------------------|---------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 氯乙烯 (实测稀释 比: 140.1) | 方法① (<i>A</i>) | 337.2 | 306.4 | 352.8 | 345.2 | 295.2 | 334.4 | 275.6 |
| | 方法② (<i>B</i>) | 426.9 | 286.0 | 364.8 | 344.0 | 319.2 | 323.3 | 418.7 |
| | 配对差值 (<i>A-B</i>) | -89.7 | 20.4 | -12 | 1.2 | -24 | 11.1 | -143.1 |

| 化合物 | 比对内容 | 测试结果(nmol/mol) | | | | | | |
|----------------------------|--------------|----------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | <i>t</i> 值 | 1.48 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | 5.0 | | | | | | |
| 丙烯醛 (实测稀释 比: 131.3) | 方法①(A) | 396.8 | 414.8 | 524.8 | 398.0 | 423.6 | 454.4 | 372.4 |
| | 方法②(B) | 420.2 | 319.2 | 424.2 | 375.8 | 347.5 | 335.4 | 428.3 |
| | 配对差值(A-B) | -23.4 | 95.6 | 100.6 | 22.2 | 76.1 | 119 | -55.9 |
| | <i>t</i> 值 | 1.87 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | 5.9 | | | | | | |
| 丙酮 (实测稀释 比: 83.5) | 方法①(A) | 562.6 | 525.4 | 477.2 | 533.8 | 427.0 | 378.9 | 474.8 |
| | 方法②(B) | 487.7 | 491.1 | 560.2 | 521.4 | 493.0 | 555.1 | 474.7 |
| | 配对差值(A-B) | 74.8 | 34.3 | -83.0 | 12.4 | -66.0 | -176.2 | 0.1 |
| | <i>t</i> 值 | 0.91 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | 2.9 | | | | | | |
| 二氯甲烷 (实测稀释 比: 91.2) | 方法①(A) | 312.8 | 247.6 | 257.2 | 286.0 | 233.6 | 250.8 | 280.4 |
| | 方法②(B) | 353.9 | 284.5 | 339.3 | 313.7 | 299.1 | 295.5 | 361.2 |
| | 配对差值(A-B) | -41.1 | -36.9 | -82.1 | -27.7 | -65.5 | -44.7 | -80.8 |
| | <i>t</i> 值 | 6.5 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | 9.2 | | | | | | |
| 正己烷 (实测稀释 比: 91.9) | 方法①(A) | 416.0 | 350.4 | 424.0 | 329.2 | 344.8 | 383.6 | 311.2 |
| | 方法②(B) | 379.4 | 309.3 | 358.8 | 325.8 | 305.2 | 288.7 | 379.4 |
| | 配对差值(A-B) | 36.6 | 41.1 | 65.2 | 3.4 | 39.6 | 94.9 | -68.2 |
| | <i>t</i> 值 | 1.55 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | 4.3 | | | | | | |
| 乙酸乙酯 (实测稀释 比: 102.1) | 方法①(A) | 406.4 | 344.4 | 414.8 | 322.8 | 337.6 | 373.2 | 302.8 |
| | 方法②(B) | 398.0 | 341.7 | 377.9 | 341.7 | 313.6 | 325.6 | 406.0 |
| | 配对差值(A-B) | 8.4 | 2.7 | 36.9 | -18.9 | 24 | 47.6 | -103.2 |
| | <i>t</i> 值 | 0.99 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | -0.1 | | | | | | |
| 四氢呋喃 (实测稀释 比: 89.8) | 方法①(A) | 440.0 | 408.4 | 389.2 | 387.2 | 406.0 | 446.4 | 365.6 |
| | 方法②(B) | 358.5 | 320.8 | 388.7 | 350.9 | 320.8 | 309.4 | 407.5 |
| | 配对差值(A-B) | 81.5 | 87.6 | 0.5 | 36.3 | 85.2 | 137 | -41.9 |
| | <i>t</i> 值 | 2.40 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | 7.3 | | | | | | |
| 苯 (实测稀释 比: 108.6) | 方法①(A) | 356.8 | 295.2 | 362.4 | 283.2 | 295.6 | 326.8 | 266.8 |
| | 方法②(B) | 393.4 | 318.2 | 371.3 | 335.9 | 318.2 | 309.4 | 397.8 |
| | 配对差值(A-B) | -36.6 | -23 | -8.9 | -52.7 | -22.6 | 17.4 | -131 |
| | <i>t</i> 值 | 2.07 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | -5.6 | | | | | | |
| 四氯化碳 (实测稀释) | 方法①(A) | 363.2 | 329.6 | 377.2 | 295.6 | 311.2 | 354.8 | 291.6 |
| | 方法②(B) | 404.2 | 294.7 | 357.9 | 332.6 | 315.8 | 315.8 | 404.2 |

| 化合物 | 比对内容 | 测试结果(nmol/mol) | | | | | | |
|--|-------------|----------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 比: 96.4) | 配对差值 (A-B) | -41 | 34.9 | 19.3 | -37 | -4.6 | 39 | -112.6 |
| | t 值 | 0.72 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | -2.1 | | | | | | |
| 丙烯 (实测稀释 比: 120.5) | 方法① (A) | 329.2 | 289.2 | 346.8 | 282.4 | 291.6 | 275.2 | 298.4 |
| | 方法② (B) | 424.1 | 327.7 | 409.6 | 385.5 | 361.4 | 337.3 | 419.3 |
| | 配对差值 (A-B) | -94.9 | -38.5 | -62.8 | -103.1 | -69.8 | -62.1 | -120.9 |
| | t 值 | 7.33 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | -11.6 | | | | | | |
| 注: 方法①——现行标准 方法②——修订标准 (稀释采样法, 稀释后样品测定结果按照各组分实测稀释比进行还原) | | | | | | | | |

表 41 的比对结果表明: 当自由度 $n-1=6$ 时, $T=2.447$ ($\alpha=0.05$, 双侧), 二氯甲烷和丙烯 2 种组分的比对结果存在显著性差异, 其余 8 种组分的比对结果满足 $|t| < T(2.447)$, $P > \alpha=0.05$ 。此外, 从表 41 可见, 以现行标准与稀释采样法对 10 种 VOCs 组分测试结果的平均值相对偏差进行评价, 2 种采样方法的测试结果平均值相对偏差绝对值在 0.1%~11.6%, 均小于 20%。

②实际样品的方法比对试验

2022 年 11 月, 按照表 33 中方案二/②, 在某喷涂企业活性炭治理工艺的固定污染源废气排放口, 开展稀释采样法 (理论稀释比为 35:1) 与现行标准对实际样品中非甲烷总烃的方法比对试验。现场废气温度为 21℃, 水分含量为 2.4%。稀释采样法与现行标准对非甲烷总烃实际样品的比对试验结果见表 42。

表 42 稀释采样法与现行标准对非甲烷总烃的方法比对结果

(实际样品)

| 样本数量 (n) | 方法① (A) (mg/m ³) | 方法② (B) (mg/m ³) | 配对差值 (d=A-B) (mg/m ³) |
|-------------|------------------------------------|------------------------------------|---|
| 1 | 226.7 | 232.8 | -6.1 |
| 2 | 44.3 | 77.9 | -33.7 |
| 3 | 46.3 | 50.1 | -3.8 |
| 4 | 515.0 | 556.1 | -41.1 |
| 5 | 152.7 | 197.2 | -44.5 |
| 6 | 391.9 | 358.5 | 33.3 |
| 7 | 74.3 | 49.2 | 25.1 |
| \bar{d} | -10.1 | | |
| S_d | 31.3 | | |
| t | 0.854 | | |
| 平均值 | 207 | 217 | / |

| 样本数量 (<i>n</i>) | 方法① (<i>A</i>) (mg/m ³) | 方法② (<i>B</i>) (mg/m ³) | 配对差值 (<i>d=A-B</i>) (mg/m ³) |
|---|---|---|--|
| 相对偏差 (%) | 2.4 | | / |
| 注：方法①——修订标准（稀释采样法，稀释后样品测定结果按照实测稀释比 43.5 进行还原） 方法②——现行标准（直接采样法） | | | |

2023年4月，按照表33中方案二/②，在某钢铁企业碳业化产老区前处理装置前段开展稀释采样法（理论稀释比35:1）与现行标准对实际样品中VOCs组分的方法比对试验。该装置主要用于收集沥青焦、焦油、古马隆等槽区废气再进入RTO炉燃烧，VOCs组分以苯系物为主。现场废气温度为34℃，水分含量为3.9%，由于废气基体复杂且苯系物浓度高，故以GC-FID法（HJ 1261）定量分析。方法比对试验结果见表43。

表43 稀释采样法与现行标准对VOCs组分的方法比对结果
(实际样品)

| 化合物 | 比对内容 | 测试结果(mg/m ³) | | | | | | |
|-----------------------|---------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 苯 (实测稀释比: 37.7) | 方法① (<i>A</i>) | 14.1 | 13.5 | 14.3 | 13.4 | 13.5 | 14.2 | 18.7 |
| | 方法② (<i>B</i>) | 17.5 | 17.4 | 17.8 | 17.0 | 17.6 | 17.8 | 17.5 |
| | 配对差值 (<i>A-B</i>) | -3.4 | -3.9 | -3.4 | -3.6 | -4.2 | -3.6 | 1.2 |
| | <i>t</i> 值 | 4.25 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | -9.3 | | | | | | |
| 甲苯 (实测稀释比: 39.4) | 方法① (<i>A</i>) | 43.8 | 43.0 | 42.9 | 43.2 | 43.2 | 41.8 | 60.3 |
| | 方法② (<i>B</i>) | 49.1 | 49.3 | 50.7 | 47.3 | 49.8 | 51.36 | 49.5 |
| | 配对差值 (<i>A-B</i>) | -5.3 | -6.3 | -7.8 | -4.1 | -6.6 | -9.5 | 10.8 |
| | <i>t</i> 值 | 1.60 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | -4.3 | | | | | | |
| 乙苯 (实测稀释比: 38.2) | 方法① (<i>A</i>) | 130.4 | 128.6 | 129.0 | 128.2 | 128.0 | 126.3 | 181.7 |
| | 方法② (<i>B</i>) | 134.1 | 137.1 | 139.6 | 129.3 | 137.7 | 145.1 | 136.3 |
| | 配对差值 (<i>A-B</i>) | -3.7 | -8.6 | -10.7 | -1.1 | -9.6 | -18.8 | 45.4 |
| | <i>t</i> 值 | 0.13 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | -0.4 | | | | | | |
| 对二甲苯 (实测稀释比: 38.3) | 方法① (<i>A</i>) | 49.9 | 49.1 | 49.6 | 48.8 | 49.5 | 48.6 | 69.6 |
| | 方法② (<i>B</i>) | 49.9 | 51.34 | 52.1 | 48.0 | 51.2 | 54.4 | 50.6 |
| | 配对差值 (<i>A-B</i>) | 0.0 | -2.2 | -2.5 | 0.8 | -1.7 | -5.8 | 19.0 |
| | <i>t</i> 值 | 0.35 | | | | | | |

| 化合物 | 比对内容 | 测试结果 (mg/m ³) | | | | | | |
|--|-------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | 平均值相对偏差 (%) | 1.0 | | | | | | |
| 间二甲苯 (实测稀释比: 38.0) | 方法① (A) | 122.8 | 121.3 | 123.1 | 121.1 | 122.6 | 118.4 | 174.9 |
| | 方法② (B) | 129.4 | 132.9 | 134.9 | 124.7 | 132.9 | 140.6 | 131.4 |
| | 配对差值 (A-B) | -6.6 | -11.5 | -11.8 | -3.6 | -10.3 | -22.2 | 43.5 |
| | t 值 | 0.39 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | -1.2 | | | | | | |
| 邻二甲苯 (实测稀释比: 38.6) | 方法① (A) | 10.2 | 11.8 | 10.1 | 11.0 | 11.0 | 10.7 | 15.4 |
| | 方法② (B) | 10.8 | 11.1 | 11.2 | 10.3 | 11.1 | 11.8 | 10.9 |
| | 配对差值 (A-B) | -0.6 | 0.7 | -1.1 | 0.7 | -0.1 | -1.1 | 4.5 |
| | t 值 | 0.59 | | | | | | |
| | 平均值相对偏差 (%) | 1.9 | | | | | | |
| 注: 方法①——修订标准 (稀释采样法, 稀释后样品测定结果按照各组份实测稀释比进行还原) 方法②——现行标准 | | | | | | | | |

表 42 的比对结果表明, 当自由度 $n-1=6$ 时, $T=2.447$ ($\alpha=0.05$, 双侧), 实际样品中非甲烷总烃的比对结果均有 $|t| < T (2.447)$, $P > \alpha=0.05$ 。

表 43 的比对结果表明, 当自由度 $n-1=6$ 时, $T=2.447$ ($\alpha=0.05$, 双侧), 实际样品中甲苯、乙苯、二甲苯的比对结果均有 $|t| < T (2.447)$, $P > \alpha=0.05$ 。苯的 $|t|$ 略大, 可能与样品中基质干扰有关, 但 2 种采样方法的测试结果平均值的相对偏差绝对值均小于 10%。

2022 年 12 月, 按照表 33 中方案二/②, 在某加油站油气回收处理设施出口, 开展稀释采样法与现行标准对高浓度非甲烷总烃实际样品的方法比对试验。油气回收处理设施出口排放废气为常温状态, 气袋样品的温度与环境温度一致。方法比对试验结果见表 44。

表 44 稀释采样法与现行标准对非甲烷总烃的方法比对结果

(实际样品)

| 样本数量 (n) | 方法① (A) (mg/m ³) | 方法② (B) (mg/m ³) | 配对差值 (d=A-B) (mg/m ³) |
|-------------|------------------------------------|------------------------------------|---|
| 1 | 353 | 397 | -44 |
| 2 | 533 | 565 | -32 |
| 3 | 511 | 450 | 61 |
| 4 | 366 | 351 | 15 |
| 5 | 586 | 587 | -1 |
| 6 | 412 | 422 | -10 |

| 样本数量 (n) | 方法① (A) (mg/m^3) | 方法② (B) (mg/m^3) | 配对差值 ($d=A-B$) (mg/m^3) |
|--|--|--|---|
| 7 | 401 | 362 | 39 |
| \bar{d} | 4.0 | | |
| S_d | 37.5 | | |
| $ t $ | 0.281 | | |
| 平均值 | 452 | 448 | / |
| 相对偏差 (%) | 0.4 | | / |
| 注：方法①——修订标准（稀释采样法，稀释后样品测定结果按照实测稀释比 118.6 进行还原） 方法②——现行标准（直接采样法） | | | |

表 44 的比对结果表明，当自由度 $n-1=6$ 时， $T=2.447$ ($\alpha=0.05$ ，双侧)，加油站高浓度非甲烷总烃的比对结果均有 $|t| < T (2.447)$ ， $P > \alpha=0.05$ 。

8 方法验证

8.1 方法验证方案

(1) 验证实验室及仪器配置

标准编制组计划邀请天津市生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、上海市化工环境保护监测站、上海华测品标检测技术有限公司、上海金艺检测技术有限公司、通标标准技术服务（上海）有限公司等 6 家生态环境监测机构参与方法验证工作。6 家验证实验室均具备应用 HJ 732 标准开展固定污染源废气挥发性有机物的气袋法现场采样工作基础，已配置了满足本标准要求的国产品牌真空箱采样系统。由于目前国内对于冷凝（除湿）装置或稀释装置尚未得到普遍应用，标准编制组将协调国内不同品牌的冷凝（除湿）装置和稀释装置供应商，为 6 家验证实验室统一配置 2 种预处理装置（见表 45），在验证中随机使用。

表 45 验证实验室及仪器配置

| 序号 | 验证实验室 | 带电子制冷设备的真空箱气体采样器品牌及型号 | 稀释装置品牌及型号 | 真空箱气体采样器 |
|----|------------------|--|---|---|
| 1 | 天津市生态环境监测中心 | 青岛崂应 (3036 改进型) 青岛明华 (MH3052 型) | 上海贝瑟 (JD-ASI-150 型) 南京兆博 (ZOBO SL-150) | 青岛崂应 (ZR-3036 型) 武汉宏兴 (HX-635 型) |
| 2 | 山东省济南生态环境监测中心 | | | |
| 3 | 上海市化工环境保护监测站 | | | |
| 4 | 上海华测品标检测技术有限公司 | | | |
| 5 | 上海金艺检测技术有限公司 | | | |
| 6 | 通标标准技术服务（上海）有限公司 | | | |

(2) 方法验证方案设计思路

基于全面、完整和可行的原则，标准编制组在设计方法验证方案时主要考虑了三方面因素：一是重点验证本次标准修订变化之处，即新增的瞬时冷凝（除湿）直接采样法和稀释采样法；二是验证指标覆盖当前固定污染源废气挥发性有机物主要监测项目，即非甲烷总烃和 VOCs 组分；三是弥补现行标准规定的直接采样法未经方法验证过程的不足，对通用的直接采样法进行验证。

2023年6月26日，标准编制组召开了第二次内部专家研讨会，充分研究和论证方法验证方案的科学性和可行性。专家论证意见为：一是由于本标准仅为采样方法标准，为避免不同实验室之间分析误差，并考虑到固定污染源废气实际样品采样的同步性和一致性难以保证，本次方法验证可考虑由6家方法验证单位按照表46设计的3个验证场景独立采样，并由标准编制单位（上海市环境监测中心）对所有验证样品进行统一分析。二是根据第一次专家研讨会的意见，为体现固定污染源废气的排放特点，提高验证样品浓度，可适当减少 VOCs 组分。因此，方法验证使用8~10种有代表性的 VOCs 组分配制验证样品。三是由于方法验证中需要配制较高浓度的非甲烷总烃验证样品，而10种 VOCs 组分含有卤代烃和含氧化合物等物质，这些物质在 FID 检测器上的响应较低，不能满足高浓度非甲烷总烃验证样品配制要求，建议采用甲烷和丙烷混合气配制非甲烷总烃验证样品。四是验证结果的评价方法拟参考 HJ 168-2020 附录 A.4 “精密度”，对6个验证实验室的室内精密度和室间精密度进行验证。由于验证样品由一家实验室统一分析，正确度仅以验证样品实测值的实验室间平均值与理论配制值的相对误差进行评价。

(3) 验证方案

以甲烷和丙烷的混合标准气体以及有代表性的 VOCs 组分混合标准气体为基准，使用湿度配气装置及气体混匀模拟采样装置，分别配制非甲烷总烃和 VOCs 组分的模拟含湿气体，按照表46设计的3个验证场景开展方法验证。

表 46 方法验证方案

| 序号 | 验证场景 | 采样方法 | 验证指标 | 浓度水平 | 水分含量 |
|----|-----------|-------------------------|--|---|---------------|
| 1 | 高温、高湿、低浓度 | 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法 | 非甲烷总烃（甲烷+丙烷） | 单个化合物浓度： 1~10 $\mu\text{mol/mol}$ | $\geq 15\%$ |
| | | | 8种有代表性 VOCs 组分（丙烯、二氯甲烷、四氯化碳、正己烷、乙酸乙酯、氯乙烯、苯、甲苯） | 单个化合物浓度： $\leq 100 \text{ nmol/mol}$ | |
| 2 | 常温、低湿、高浓度 | 稀释采样法 （理论稀释比约为 35:1） | 非甲烷总烃（甲烷+丙烷） | 单个化合物浓度： 50~200 $\mu\text{mol/mol}$ | $\approx 5\%$ |
| | | | 10种有代表性 VOCs 组分（丙烯、二氯甲烷、四氯化碳、四氢呋喃、丙烯醛、正己烷、乙酸乙酯、氯乙烯、苯、甲苯） | 单个化合物浓度： 5~10 $\mu\text{mol/mol}$ | |
| 3 | 常温、常湿、中浓度 | 直接采样法 | 非甲烷总烃（甲烷+丙烷） | 单个化合物浓度： 10~50 $\mu\text{mol/mol}$ | 5~10% |
| | | | 10种有代表性 VOCs 组分（丙烯、二氯甲烷、四氯化碳、四氢呋喃、丙烯醛、正己烷、 | 单个化合物浓度： 0.1~1 $\mu\text{mol/mol}$ | |

| 序号 | 验证场景 | 采样方法 | 验证指标 | 浓度水平 | 水分含量 |
|----|------|------|----------------|------|------|
| | | | 乙酸乙酯、氯乙烯、苯、甲苯) | | |

8.2 方法验证过程及结论

(1) 方法验证过程

2023年9月5日~10月24日,按照表47确定的方法验证方案,在标准编制组(上海市环境监测中心)所在实验室开展本次修订标准的方法验证试验,方法验证使用的气袋材质为PVF材质气袋。

(2) 方法验证结果

①场景1:使用模拟发生器配制非甲烷总烃验证样品(甲烷和丙烷浓度均为 $9.25\ \mu\text{mol/mol}$),水分含量为15.7%,气体温度为 160°C 。使用模拟发生器配制8种VOCs组分验证样品(各组分浓度为 84.6nmol/mol),水分含量为15.8%,气体温度为 160°C 。

6家验证实验室随机使用表45所列2个品牌的冷凝(除湿)直接采样法采样设备,每家实验室对于非甲烷总烃和VOCs组分验证样品均需采集6个样品,由标准编制组(上海市环境监测中心)实验室统一分析,非甲烷总烃和VOCs组分的室间精密度测试结果汇总表见表47~表48。单个实验室对于非甲烷总烃和VOCs组分的验证样品各6次平行样的室内精密度测试结果见方法验证报告表1-4~表1-5。

d. 方法正确度验证结果为:非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的理论配制值为 $14.8\ \text{mg/m}^3$ (设为 μ),6家实验室实测浓度的室间均值为 $13.9\ \text{mg/m}^3$ (设为 \bar{x}_i),相对误差RE为-6.1%。8种VOCs组分模拟含湿气体验证样品的理论配制值为 $84.6\ \text{nmol/mol}$ (设为 μ),6家实验室实测浓度的室间均值为 $73.7\ \text{nmol/mol}\sim 92.5\ \text{nmol/mol}$ (设为 \bar{x}_i),相对误差RE为-12.9%~9.3%。

表47 冷凝(除湿)直接采样法采集非甲烷总烃的精密度测试数据汇总表

| 验证实验室 | 6次测试室内平均值 \bar{x}_i (mg/m^3) |
|---------------------------------------|--|
| 上海华测品标检测技术有限公司 | 14.4 |
| 通标标准技术服务(上海)有限公司 | 13.5 |
| 上海市化工环境保护监测站 | 13.6 |
| 上海金艺检测技术有限公司 | 13.9 |
| 山东省济南生态环境监测中心 | 13.9 |
| 天津市生态环境监测中心 | 14.0 |
| 室间平均值 \bar{x}_i (mg/m^3) | 13.9 |
| 室间标准偏差 S' (mg/m^3) | 0.3 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | 2.2 |

表 48 冷凝（除湿）直接采样法采集 VOCs 组分的精密度测试数据汇总表

| 测定结果 验证实验室 | 8 种 VOCs 组分 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | | | | | | | |
|---------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| | 丙烯 | 氯乙烯 | 二氯甲烷 | 正己烷 | 乙酸乙酯 | 苯 | 四氯化碳 | 甲苯 |
| 上海华测品标检测技术有限公司 | 85.5 | 84.3 | 88.1 | 88.3 | 74.2 | 80.4 | 73.8 | 76.6 |
| 通标标准技术服务（上海）有限公司 | 88.8 | 89.5 | 91.3 | 94.7 | 72.5 | 82.4 | 79.0 | 80.3 |
| 上海市化工环境保护监测站 | 84.4 | 85.1 | 85.2 | 91.0 | 64.0 | 76.7 | 73.9 | 73.9 |
| 上海金艺检测技术有限公司 | 88.4 | 99.5 | 77.7 | 91.3 | 79.3 | 80.8 | 77.9 | 75.4 |
| 山东省济南生态环境监测中心 | 88.4 | 99.5 | 77.7 | 91.3 | 79.3 | 80.8 | 77.9 | 75.4 |
| 天津市生态环境监测中心 | 84.5 | 97.0 | 73.3 | 90.6 | 72.8 | 75.9 | 76.2 | 73.3 |
| 室间平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 86.6 | 92.5 | 82.2 | 91.2 | 73.7 | 79.5 | 76.5 | 75.8 |
| 标准偏差 S' (nmol/mol) | 2.1 | 7.0 | 7.0 | 2.0 | 5.6 | 2.6 | 2.2 | 2.5 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | 2.4 | 7.6 | 8.6 | 2.2 | 7.6 | 3.2 | 2.9 | 3.3 |

②场景 2：使用模拟发生器配制非甲烷总烃验证样品（甲烷和丙烷浓度为 142 $\mu\text{mol/mol}$ ），水分含量为 4.5%，气体温度为 120℃，稀释采样法的实测稀释比为 38:1。使用模拟发生器配制 10 种 VOCs 组分验证样品（各组分浓度为 2.3 $\mu\text{mol/mol}$ ），水分含量为 4.8%，每个 VOCs 组分的实测稀释比为 37.7~39.4。

6 家验证实验室随机使用表 45 所列 2 个品牌的稀释采样法采样设备，每家实验室对于非甲烷总烃和 VOCs 组分验证样品均需采集 6 个样品，由标准编制组（上海市环境监测中心）实验室统一分析，非甲烷总烃和 VOCs 组分的室间精密度测试结果汇总表见表 49~表 50。单个实验室对于非甲烷总烃和 VOCs 组分的验证样品各 6 次平行样的室内精密度测试结果差见方法验证报告表 1-6~表 1-7。

方法正确度验证结果为：非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的理论配制值为 228 mg/m^3 （设为 μ ），6 家实验室实测浓度的室间均值为 232 mg/m^3 （设为 \bar{x}_i ），相对误差 RE 为 1.8%。10 种 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的理论配制值为 2.3 $\mu\text{mol/mol}$ （设为 μ ），6 家实验室实测浓度的室间均值为 2.0 $\mu\text{mol/mol}$ ~2.5 $\mu\text{mol/mol}$ （设为 \bar{x}_i ），相对误差 RE 为 -13.0%~8.7%。

表 49 稀释采样法采集非甲烷总烃的精密度测试数据汇总表

| 验证实验室 | 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) |
|--|--|
| 上海华测品标检测技术有限公司 | 231 |
| 通标标准技术服务(上海)有限公司 | 235 |
| 上海市化工环境保护监测站 | 232 |
| 上海金艺检测技术有限公司 | 230 |
| 山东省济南生态环境监测中心 | 233 |
| 天津市生态环境监测中心 | 232 |
| 室间平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | 232 |
| 室间标准偏差 S' (mg/m ³) | 1.7 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | 0.7 |

表 50 稀释采样法采集 VOCs 组分的精密度测试数据汇总表

| 验证实验室 \ 测定结果 | 10 种 VOCs 组分 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i (μmol/mol) | | | | | | | | | |
|------------------------------|--|-----|------|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|
| | 丙烯 | 氯乙烯 | 二氯甲烷 | 正己烷 | 乙酸乙酯 | 苯 | 四氯化碳 | 甲苯 | 丙烯 | 氯乙烯 |
| 上海华测品标检测技术有限公司 | 2.1 | 2.2 | 2.0 | 2.2 | 2.5 | 2.1 | 2.2 | 2.1 | 2.0 | 2.1 |
| 通标标准技术服务(上海)有限公司 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.6 | 2.3 | 2.3 | 2.2 | 2.2 | 2.5 |
| 上海市化工环境保护监测站 | 2.2 | 2.2 | 2.1 | 2.1 | 2.4 | 2.2 | 2.2 | 2.1 | 2.0 | 2.2 |
| 上海金艺检测技术有限公司 | 2.3 | 2.2 | 2.0 | 2.2 | 2.7 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.1 | 2.1 |
| 山东省济南生态环境监测中心 | 2.1 | 2.0 | 1.8 | 2.0 | 2.4 | 2.1 | 2.1 | 2.0 | 2.0 | 1.9 |
| 天津市生态环境监测中心 | 2.3 | 2.1 | 1.7 | 2.1 | 2.5 | 2.0 | 2.3 | 2.0 | 2.0 | 1.9 |
| 室间平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 2.2 | 2.2 | 2.0 | 2.1 | 2.5 | 2.2 | 2.2 | 2.1 | 2.1 | 2.1 |
| 室间标准偏差 S' (nmol/mol) | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | 4.2 | 5.3 | 10.7 | 4.5 | 3.5 | 4.6 | 3.5 | 4.5 | 3.5 | 9.6 |

③场景 3：使用模拟发生器配制非甲烷总烃验证样品（甲烷和丙烷浓度为 39.5 $\mu\text{mol/mol}$ ），水分含量为 5.4%，气体温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 。使用模拟发生器配制 10 种 VOCs 组分验证样品（各组分浓度为 124 nmol/mol ），水分含量为 5.2%。

6 家验证实验室随机使用表 45 所列 2 个品牌的普通真空箱气体采样器，每家实验室对于非甲烷总烃和 VOCs 组分验证样品均需采集 6 个样品，由标准编制组（上海市环境监测中心）实验室统一分析，非甲烷总烃和 VOCs 组分的室间精密度测试结果汇总表见表 51~表 52。单个实验室对于非甲烷总烃和 VOCs 组分的验证样品各 6 次平行样的室内精密度测试结果差见方法验证报告表 1-7~表 1-8。

方法正确度验证结果为：非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的理论配制值为 63.5 mg/m^3 （设为 μ ），6 家实验室实测浓度的室间均值为 58.7 mg/m^3 （设为 \bar{x}_i ），相对误差 RE 为 -7.6%。8 种 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的理论配制值为 124 nmol/mol （设为 μ ），6 家实验室实测浓度的室间均值为 95.8 nmol/mol ~127 nmol/mol （设为 \bar{x}_i ），相对误差 RE 为 -22.7%~2.4%。

表 51 直接采样法采集非甲烷总烃的精密度测试数据汇总表

| 验证实验室 | 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i (mg/m^3) |
|---------------------------------------|---|
| 上海华测品标检测技术有限公司 | 61.9 |
| 通标标准技术服务（上海）有限公司 | 61.9 |
| 上海市化工环境保护监测站 | 58.2 |
| 上海金艺检测技术有限公司 | 58.6 |
| 山东省济南生态环境监测中心 | 55.7 |
| 天津市生态环境监测中心 | 55.7 |
| 室间平均值 \bar{x}_i (mg/m^3) | 58.7 |
| 室间标准偏差 S' (mg/m^3) | 2.8 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | 5.0 |

表 52 直接采样法采集 VOCs 组分的精密度测试数据汇总表

| 测定结果 验证实验室 | 10 种 VOCs 组分 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | | | | | | | | | |
|------------------|---|-----|------|-----|------|------|------|------|------|------|
| | 丙烯 | 氯乙烯 | 二氯甲烷 | 正己烷 | 乙酸乙酯 | 苯 | 四氯化碳 | 甲苯 | 丙烯 | 氯乙烯 |
| 上海华测品标检测技术有限公司 | 113 | 110 | 93.9 | 101 | 114 | 94.0 | 109 | 99.1 | 92.6 | 92.6 |
| 通标标准技术服务（上海）有限公司 | 115 | 113 | 94.4 | 102 | 118 | 88.7 | 98.5 | 102 | 96.2 | 93.5 |
| 上海市化工环境保护监测站 | 129 | 126 | 111 | 119 | 123 | 107 | 108 | 115 | 106 | 102 |

| 测定结果 验证实验室 | 10种 VOCs 组分 6次测试室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--|------|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|
| | 丙烯 | 氯乙烯 | 二氯甲烷 | 正己烷 | 乙酸乙酯 | 苯 | 四氯化碳 | 甲苯 | 丙烯 | 氯乙烯 |
| 上海金艺检测技术有限公司 | 122 | 120 | 105 | 112 | 124 | 106 | 109 | 109 | 102 | 96.2 |
| 山东省济南生态环境监测中心 | 121 | 141 | 111 | 111 | 140 | 117 | 111 | 114 | 105 | 94.2 |
| 天津市生态环境监测中心 | 130 | 148 | 107 | 116 | 145 | 121 | 125 | 118 | 108 | 96.4 |
| 室间平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 122 | 126 | 104 | 110 | 127 | 106 | 110 | 109 | 102 | 95.8 |
| 室间标准偏差 S' (nmol/mol) | 7.0 | 15.1 | 7.8 | 7.2 | 12.4 | 12.6 | 8.4 | 7.6 | 6.0 | 3.3 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | 5.8 | 11.9 | 7.5 | 6.5 | 9.7 | 11.9 | 7.6 | 6.9 | 5.9 | 3.4 |

(3) 方法验证结论

①场景 1—冷凝（除湿）直接采样法：

精密度：6家实验室对配制浓度为 14.8 mg/m³、水分含量为 15.7% 的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为：0.9%~3.4%，实验室间相对标准偏差为：2.2%。6家实验室对各组分配制浓度约为 84.6 nmol/mol、水分含量为 15.8% 的 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为：2.6%~14.2%，实验室间相对标准偏差分别为：0.5%~6.2%。

正确度：6家实验室对配制浓度为 14.8mg/m³、水分含量为 15.7% 的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的相对误差为-6.1%。6家实验室对各组分配制浓度约为 84.6 nmol/mol、水分含量为 15.8% 的 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的相对误差为-12.9%~9.3%。

②场景 2—稀释采样法：

精密度：6家实验室对配制浓度为 228 mg/m³、水分含量为 4.5% 的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为 0.7%~1.8%；实验室间相对标准偏差为：0.7%。6家实验室对各组分配制浓度为 2.3 μmol/mol、水分含量为 4.8% 的 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为 2.4%~16.5%，实验室间相对标准偏差分别为：3.5%~10.7%。

正确度：6家实验室对配制浓度为 228 mg/m³、水分含量为 4.5% 的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的相对误差为：1.8%。6家实验室对各组分配制浓度约为 2.3 μmol/mol、水分含量为 4.8% 的 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的相对误差为：-13.0%~8.7%。

③场景 3—直接采样法：

精密度：6家实验室对配制浓度为 63.5 mg/m³、水分含量为 5.4% 的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为 0.4%~3.7%；实验室间相对标准偏差为：4.7%。6家实验室对各组分配制浓度为 124 nmol/mol、水分含量为 5.2% 的 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为 2.8%~16.6%，实验室间相对标准偏差分别为：3.4%~11.9%。

正确度：6家实验室对配制浓度为 63.5 mg/m^3 、水分含量为5.4%的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的相对误差为： -7.6% 。6家实验室对各组分配制浓度约为 124 nmol/mol 、水分含量为5.2%的VOCs组分模拟含湿气体验证样品的相对误差为： $-22.7\% \sim 2.4\%$ 。

9 与开题报告的差异说明

本标准征求意见稿与开题报告的差异主要体现在以下6个方面：

(1) 调整目标化合物范围。根据不同材质气袋中挥发性有机物组分保存回收率试验结果，结合对相关分析方法标准和文献研究，标准编制组决定将目标化合物研究范围缩小至57种挥发性有机物组分，删减了氯苯类化合物（6种）、多环芳烃类化合物（2种）等沸点高于 170°C 的挥发性有机物。

(2) 调整样品保存时间。通过优化气袋样品保存回收率测定的技术方案，重新测定了10种有代表性的VOCs组分和57种VOCs组分在4种材质气袋中保存24h、48h和72h的回收率，最终确认VOCs组分在不同材质气袋中的保存时间以48h为宜，这个保存时效性也可与大多数挥发性有机物组分分析方法标准规定的样品保存时间保持呼应和匹配。

(3) 调整气袋采样方式。当气体样品中水分含量较高时，连续1小时进行冷凝（除湿）采样过程中，采样管路易被冷凝水堵塞，导致采样流量不稳定。同时出于对控制气袋法采样成本等因素的考虑，冷凝（除湿）采样以瞬时采样方式为主。

(4) 调整样品定量分析要求。由于不再保留连续采样方式，瞬时冷凝（除湿）无法收集到足够体积的冷凝液，故不再保留有关冷凝液定量分析的要求，删除相关计算公式。

(5) 调整稀释采样法适用范围。经试验论证，将稀释采样法适用范围限定于废气水分含量 $\leq 15\%$ 。

(6) 调整标准文本结构。

①在“4 试剂和材料”、“5 仪器和设备”小节中，修改完善了有关气袋材质、辅助气体、直接采样法和稀释采样法对应的采样系统等性能要求；将冷凝装置改为冷凝（除湿）设备。

②在“6 采样”一节中，删除采样频次和采样方法的内容；

③在“7 样品保存和分析前准备”一节中，延长了气袋样品保存时间，细化气袋加热操作要求；

④在“8 质量保证和质量控制”一节中，补充了对气袋进行空白检查和气密性检查要求等内容。

⑤在“9 注意事项”一节中，增加了气袋采样法不适用于高沸点挥发性有机物的限制说明，补充了采样装置及相关构件的材质要求以及直接采样法和稀释采样法的操作注意内容。

⑥增加“附录C 气袋和采样管的加热释放检查”。

10 标准实施建议

本标准修订研究中，针对现行标准应用中存在的瓶颈问题和制约因素等，根据当前固定污染源废气采样技术发展水平、采样设备和气袋市场供应情况，以解决固定污染源排放的高温、高湿和高浓度废气的气袋采样作为技术突破口，有针对性地提出了增加冷凝（除湿）采样法和稀释采样法两种预处理手段，同时进一步细化了气袋基本性能的质量要求，优化气袋采样系统，

明确气袋样品运输和保存、分析前准备等环节的质量控制要求,使固定污染源废气挥发性有机物的气袋采样方法得到更广泛和更可靠的应用,为有效支撑相关污染物排放标准的正式实施和生态环境管理工作提供保证。

11 参考文献

- [1] 陈家桂,张卿川,范丽虹. 美国固定污染源废气排放 VOCs 的监测方法与启示[C].中国环境科学学会学术年会论文集(第四卷.北京:中国环境出版社,2011,3225~3230)
- [2] 齐文启,孙宗光,边归国. 环境监测新技术 [M]. (北京:化学工业出版社,2004:139~180)
- [3] 黄俊梅,赵波. 上海市吴泾工业区 VOCs 的监测分析与来源解析[J].环境科学与技术,2014,37(s2):382~386.
- [4] 齐一谨,倪经纬,赵东旭等. 郑州市高新区大气 VOCs 源解析及风险评估[J].环境科学与技术,2020,43(s2):201~208.
- [5] 冯媛,吕溪,姜建彪. 气相色谱法同时测定制药企业废气中多种挥发性有机物[J].中国环境监测,2015,31(01):104~108.
- [6] 慈晓琳,张海涛,瞿贤. 上海化学工业区污水处理厂废气中挥发性有机物主要成分的测定[J].中国环境监测,2010,26(02):16~20.
- [7] 田静,史兆臣,万亚萌,何海霞,李涛,任保增. 挥发性有机物组合末端治理技术的研究进展[J].应用化工,2019,48(6):1433~1439.
- [8] 刘春晖. 浅谈挥发性有机物(VOCs)污染控制技术[J].汽车实用技术,2020,20:244~246.
- [9] 张博. 挥发性有机物常用治理及其比较[J].区域治理,2019,9:165~166.
- [10] Chang O M C, England G C, Development of Fine Particulate Emission Factors and Speciation Profiles for Oil and Gas-fired Combustion Systems, Update: Critical Review of Source Sampling and Analysis Methodologies for Characterizing Organic Aerosol and Fine Particulate Source Emission Profiles, Research report 2004.
- [11] 杨光涛,香映平,朱晓玲. 深圳市 39 家电子企业有机溶剂职业病危害现状调查[J].中国职业医学,2019,46(03):403~406.
- [12] 崔永学,李新伟,崔亮亮等. 挥发性有机物工业基地附近居民内暴露情况[J].山东大学学报(医学版),2018, 56(11):130~136.
- [13] Wang X L, Watson J G, Kohl S D, Measurement of real-world stack emissions with a dilution sampling system. In albarta oil sands: Energy, Industry and Environment, Percy, K. E., Elsevier Press; Amsterdam, The Netherlands 2012,171~192.
- [14] U.S. Department of Energy, Characterizing toxic emissions from a coal-fired power plant demonstrating the AFGD ICCT Project and a plant utilizing a dry scrubber/baghouse system, Final report, Springerville Generating Station Unit No. 2, Pittsburgh Energy Technology Center 1994, DOE/PC/93254.
- [15] 孙乐,张惊宇,王瑾. 焦化厂挥发性有机物治理技术应用[J].煤炭工程, 2020,52(03):82~87.
- [16] 汤奔,苏惠旋. 化工类废气挥发性有机 VOC 的危害及催化氧化技术研究进展[J].广东化工, 2023,50(09):150~153.

- [17]郭森,童莉,周学双. 石化行业的 VOCs 排放控制管理[J].化工环保,2014,34(04)356-360
- [18]赵秋月,夏思佳,李冰等. 江苏省工业 VOCs 排放现状与管理对策研究[J].环境监控与预警,2012(05):41~44.
- [19]赵丽娟. 低温浓缩-气相色谱/质谱法分析固定污染源废气中 64 种挥发性有机物[J].资源信息与工程,2019,34(01):172~173.
- [20] 常杪,丁杉杉,朱雁南等. 中国挥发性有机物污染防治政策及对监测技术的管理需求[J].中国环境管理,2016(06): 50~54.
- [21]潘锦,凡传明,张晓淳等. 便携式气相色谱-质谱联用仪快速测定固定污染源废气中的挥发性有机物[J].广东化工,2020,47(01):115~116.
- [22]宋祖华,柏松,董艳平等. 便携式气相色谱/质谱联用快速测定固定污染源废气中的挥发性卤代烃研究[J].环境科学与管理,2017,42(03):108~112.
- [23] 周守毅. 便携式 GC/MS 在含硫有机恶臭气体应急监测中的应用 [J]. 安全与环境学报,2014,14(03):321~323
- [24] Method 18, Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography , US EPA Title 40 CFR Part 60 Appendix A, [S]
- [25] Method 106, Determination of Vinyl Chloride Emissions From Stationary Sources, US EPA Title 40 CFR Part 60 Appendix A, [S]
- [26] JISB 7989 排ガス中の揮発性有機化合物 (VOC) の自動計測器による測定方法 (废气中挥发性有机化合物 (VOC) 使用自动仪器进行测量的方法)
- [27] 日本环境省告示 61 号《揮発性有機化合物濃度の測定法》
- [28] Method 0030, Volatile Organic Sampling Train, US EPA SW-846 CD-ROM Version2.0, [S]
- [29] Method 0040, Sampling of Principal Organic Hazardous Constituents from Combustion Sources Using Tedlar® Bags, US EPA SW-846 CD-ROM Version 2.0, [S]
- [30] Method 301, Field Validation of Pollutant Measurement Methods from Various Waste Media, US EPA Title 40 CFR Part 60 Appendix A, [S]
- [31] Wall S M, Improved methods for PAH combustion source sampling, Final Report, California Air Resources Board Contract A932-098 1996, NTIS PB97148746.
- [32] 白志鹏,朱坦,葛苏等. 烟道气稀释混合多通道分级采样器, 中国专利:ZL 03130580.6 2004.
- [33] 周楠,曾立民,于雪娜等. 固定源稀释通道的设计和 外场测试研究[J].环境科学学报,2006,26(5):764~772.
- [34] 刘晓宇. 典型固定源颗粒物排放特征研究[D].中国环境科学研究院硕士学位论文 2007.
- [35] 朱玲,田秀华,王同健. 固定源废气颗粒物稀释采样器的设计及应用[J].环境污染与防治,2014,36(6):51~54.
- [36] 钱玉亭,陈超,范丽花等. 气袋法采样-捕集管富集-气相色谱质谱法分析废气中挥发性有机物研究[J].环境科学与管理,2020,45(02):133~138.
- [37] 李光辉,蒋斌,王思行等. 罐采样-预浓缩/气相色谱-质谱联用测定污染源废气中 118 种挥发性有机物[J].分析测试学报,2020,39(12):1441~1450.

- [38] 陈海秀,李军,李冠华. 固体吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定固定污染源废气中 50 种挥发性有机物[J].环境监控与预警,2020,12(01):36~40.
- [39] 宋晓娟,贺心然,尹明明等. 低温浓缩-气相色谱/质谱法分析固定污染源废气中 64 种挥发性有机物[J].环境化学,2017,36(06):1304~1311.
- [40] 王雪飞,李振. 双通道双填充柱测定非甲烷总烃的探讨[J].山东化工,2020, 49(21): 106~108.
- [41] 万婷婷,彭涛,景立新. 气相色谱法检测废气中甲烷、非甲烷总烃的问题研究[J].中国环境监测,2016,32(03):120~125.
- [42] 陈浩. 电子制冷浓缩-气相色谱-质谱法测定废气中挥发性有机物[J].福建分析测试,2019,28(01):38~45.
- [43] Lipsky E, Stainer C O, Pandis S N, Robinson A L, Effects of sampling conditions on the size distribution of fine particulate matter emitted from a pilot-scale pulverized coal combustor, Energy and Fuel 2002,16:302~310.
- [44]王效国,吴宇峰,关玉春等. 固定源废气高浓度挥发性有机物的检测方法研究[J].环境污染与防治,2019,41(07):820~823.
- [45] 邵晶鑫, 宛会林, 夏文广. 聚氟乙烯薄膜后处理工艺研究[J].合成树脂及塑料,2008,25(4):70~73.
- [46] 徐海云,田华峰,严加安等. 聚氟乙烯流延薄膜成型工艺研究[J].中国塑料,2014,28(1):70~73.
- [47] 李洪飞,宛会林,王婧. 凝胶挤出流延聚氟乙烯薄膜的研究[J].塑料工业,2005,33(8):25~28.

附件 1:

方法验证报告

方法名称: 《固定污染源废气 挥发性有机物的采样
气袋法》（征求意见稿）（修订 HJ 732-2014）

项目主编单位: 上海市环境监测中心

项目协作单位: 中国环境监测总站、江苏省南京环境监测中心

验证单位: 天津市生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、上海市
化工环境保护监测站、上海华测品标检测技术有限公司、上海金艺检测技术有限公
司、通标标准技术服务（上海）有限公司

项目负责人及职称: 王向明（教授级高工）

通讯地址: 上海市三江路 55 号 电话: 13918987592

报告编写人及职称: 裴冰（高级工程师），宋钊（高级工程师），周守毅（高
级工程师），吴迺名（高级工程师），刘通浩（中国环境监测总站），谢馨（江苏
省南京生态环境监测中心）

报告日期: 2023 年 10 月 30 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

| 序号 | 验证实验室 | 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 |
|----|------------------|-----|----|----|------------------|--------------|------------|
| 1 | 天津市生态环境监测中心 | 张海波 | 男 | 42 | 副高 | 环境科学 | 14 |
| | | 左明 | 男 | 44 | 工程师 | 生态环境 | 21 |
| 2 | 山东省济南生态环境监测中心 | 张厚勇 | 男 | 41 | 高级工程师 | 环境科学 | 15 |
| | | 葛璇 | 女 | 38 | 高级工程师 | 环境工程 | 13 |
| 3 | 上海市化工环境保护监测站 | 江浩 | 男 | 31 | 现场室主任助理 中级工程师 | 地下水科学与 工程 | 7 |
| | | 李闯 | 男 | 29 | 中级工程师 | 地下水科学与工程 | 7 |
| 4 | 上海华测品标检测技术有限公司 | 田小四 | 男 | 37 | 中级职称 | 生物技术 | 14 |
| | | 陶哲 | 男 | 34 | / | 环境科学 | 11 |
| 5 | 上海金艺检测技术有限公司 | 陈立 | 男 | 35 | 工程师 | 环境监测 | 12 |
| | | 李佳伟 | 男 | 34 | 高级操作员 | 环境监测 | 11 |
| 6 | 通标标准技术服务(上海)有限公司 | 曹仁浩 | 男 | 36 | 中级 | 环境监测与治理 | 11 |
| | | 秦岭 | 男 | 29 | / | 海洋资源与环境 | 5 |

表 1-2 使用仪器情况登记表

| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 备注 |
|-----------------------|--------------|--------------|------|------|
| 附带电子制冷装置的真空箱 气体采样器 | 3036 改进型 | / | 良好 | 青岛崂应 |
| | MH3052 型 | P1131201105 | 良好 | 青岛明华 |
| 稀释装置 | JD-ASI-150 型 | JA50200901 | 良好 | 上海贝瑟 |
| | ZOBO SL-150 | SLA150230702 | 良好 | 南京兆博 |
| 真空箱气体 采样器 | HX 635 型 | 301021018 | 良好 | 武汉宏兴 |
| | 3036 | 3D01006700 | 良好 | 青岛崂应 |

表 1-3 使用标准气体样品情况登记表

| 名称 | 生产厂家、规格 | 备注 |
|---|---|------------|
| 非甲烷总烃 | 上海神开气体技术有限公司, 4 L, 1000 $\mu\text{mol/mol}$ 和 400 $\mu\text{mol/mol}$ | 甲烷+丙烷的混合标气 |
| VOCs | 四川中测标物科技有限公司, 4 L, 5 $\mu\text{mol/mol}$ 和 40 $\mu\text{mol/mol}$ | VOCs 组分气 |
| 注: 8 种组分——丙烯、二氯甲烷、四氯化碳、正己烷、乙酸乙酯、氯乙烯、苯、甲苯; 10 种组分——丙烯、二氯甲烷、四氯化碳、四氢呋喃、丙烯醛、正己烷、乙酸乙酯、氯乙烯、苯、甲苯。 | | |

1.2 方法精密度测试数据

表 1-4 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法采集非甲烷总烃的精密度测试数据表

| 验证实验 室序号 | 测试序号及测试值 x_i (mg/m^3) | | | | | | 室内平均值 \bar{x}_i (mg/m^3) | 室内标准 偏差 S (mg/m^3) | 室内相对标 准偏差 RSD (%) |
|-------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|---|---------------------------------------|---------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 1 | 13.8 | 14.0 | 14.2 | 14.0 | 13.7 | 14.1 | 14.0 | 0.2 | 1.3 |
| 2 | 14.3 | 13.9 | 14.1 | 13.0 | 13.7 | 14.2 | 13.9 | 0.5 | 3.4 |
| 3 | 13.7 | 13.7 | 13.6 | 13.0 | 14.0 | 13.6 | 13.6 | 0.3 | 2.4 |
| 4 | 14.3 | 14.3 | 14.4 | 14.3 | 14.8 | 14.3 | 14.4 | 0.2 | 1.4 |
| 5 | 14.2 | 14.2 | 14.2 | 14.0 | 13.9 | 14.0 | 14.1 | 0.1 | 0.9 |
| 6 | 14.1 | 14.1 | 13.3 | 13.2 | 13.2 | 13.3 | 13.5 | 0.4 | 3.3 |

表 1-5 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法采集 VOCs 组分的精密度测试数据汇总表

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| 丙烯 x_i (nmol/mol) | 91.4 | 90.0 | 87.3 | 96.9 | 87.0 | 88.2 |
| | 89.2 | 84.2 | 87.9 | 80.7 | 86.4 | 98.7 |
| | 84.0 | 85.2 | 87.6 | 82.2 | 95.1 | 86.4 |
| | 82.6 | 93.2 | 82.8 | 82.8 | 83.1 | 87.6 |
| | 79.6 | 89.8 | 81.3 | 83.1 | 83.4 | 85.8 |
| | 80.0 | 88.2 | 79.2 | 87.0 | 87.3 | 85.8 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 84.5 | 88.4 | 84.4 | 85.5 | 87.0 | 88.8 |

| 验证实验室 测定结果 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 4.9 | 3.3 | 3.7 | 6.0 | 4.3 | 5.0 |
| 室内相对标准偏差 RSD (%) | 5.7 | 3.8 | 4.4 | 7.0 | 5.0 | 5.6 |
| 二氯甲烷 x_i (nmol/mol) | 78.6 | 79.6 | 87.0 | 88.3 | 85.3 | 91.7 |
| | 77.2 | 75.0 | 90.7 | 84.3 | 84.7 | 97.3 |
| | 72.6 | 75.6 | 87.7 | 87.0 | 92.7 | 89.7 |
| | 71.2 | 81.8 | 83.3 | 88.3 | 81.3 | 91.0 |
| | 70.2 | 77.6 | 81.0 | 89.0 | 83.0 | 89.0 |
| | 69.8 | 76.6 | 81.7 | 91.3 | 85.7 | 89.3 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 73.3 | 77.7 | 85.2 | 88.1 | 85.4 | 91.3 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 3.7 | 2.6 | 3.8 | 2.3 | 3.9 | 3.1 |
| 室内相对标准偏差 RSD (%) | 5.1 | 3.3 | 4.5 | 2.6 | 4.6 | 3.4 |
| 四氯化碳 x_i (nmol/mol) | 81.0 | 74.2 | 73.0 | 69.7 | 71.0 | 78.0 |
| | 80.6 | 75.6 | 80.3 | 72.0 | 71.0 | 83.7 |
| | 75.8 | 76.2 | 75.3 | 75.0 | 78.0 | 77.7 |
| | 73.8 | 83.8 | 72.3 | 75.0 | 67.7 | 79.3 |
| | 74.0 | 78.2 | 70.3 | 73.3 | 72.0 | 76.7 |
| | 72.2 | 79.4 | 72.3 | 77.7 | 72.3 | 78.7 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 76.2 | 77.9 | 73.9 | 73.8 | 72.0 | 79.0 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 3.7 | 3.4 | 3.5 | 2.8 | 3.4 | 2.5 |
| 室内相对标准偏差 RSD (%) | 4.9 | 4.4 | 4.8 | 3.8 | 4.7 | 3.1 |
| 正己烷 x_i (nmol/mol) | 96.8 | 83.4 | 91.3 | 82.3 | 89.3 | 93.3 |
| | 94.8 | 87.4 | 98.0 | 84.7 | 88.0 | 99.7 |
| | 88.8 | 91.6 | 93.3 | 88.3 | 98.7 | 92.7 |
| | 88 | 99.4 | 89.3 | 91.0 | 82.7 | 94.7 |
| | 87.6 | 93.0 | 86.7 | 90.7 | 86.0 | 93.0 |
| | 87.8 | 93.0 | 87.3 | 92.7 | 89.3 | 94.7 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 90.6 | 91.3 | 91.0 | 88.3 | 89.0 | 94.7 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 4.07 | 5.5 | 4.2 | 4.0 | 5.4 | 2.6 |
| 室内相对标准偏差 RSD (%) | 4.5 | 6.0 | 4.7 | 4.6 | 6.0 | 2.7 |
| 乙酸乙酯 x_i (nmol/mol) | 89.4 | 71.8 | 56.4 | 70.4 | 66.4 | 73.6 |
| | 77 | 69.8 | 57.2 | 63.2 | 78.8 | 78.0 |

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| | 67.6 | 81.6 | 70.4 | 79.2 | 94.4 | 68.8 |
| | 70.2 | 97.4 | 70.0 | 84.0 | 74.4 | 70.3 |
| | 74 | 81.4 | 73.2 | 73.3 | 70.0 | 68.7 |
| | 58.4 | 73.6 | 56.8 | 75.3 | 73.6 | 75.6 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 72.8 | 79.3 | 64.0 | 74.2 | 76.3 | 72.5 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 10.35 | 10.2 | 8.0 | 7.2 | 9.8 | 3.9 |
| 室内相对标准偏差 RSD (%) | 14.2 | 12.8 | 12.4 | 9.7 | 12.9 | 5.3 |
| 氯乙烯 x_i (nmol/mol) | 104.0 | 91.0 | 88.8 | 87.3 | 85.2 | 88.5 |
| | 102.2 | 96.4 | 89.4 | 81.0 | 86.7 | 98.7 |
| | 96.8 | 98.6 | 87.9 | 82.8 | 95.7 | 87.6 |
| | 94.6 | 108.2 | 82.2 | 82.2 | 82.5 | 87.6 |
| | 92.8 | 102.4 | 81.0 | 82.8 | 85.2 | 86.7 |
| | 91.8 | 100.4 | 81.6 | 90.0 | 88.8 | 87.6 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 97.0 | 99.5 | 85.1 | 84.3 | 87.4 | 89.5 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 5.0 | 5.8 | 3.9 | 3.5 | 4.6 | 4.6 |
| 室内相对标准偏差 RSD (%) | 5.2 | 5.8 | 4.6 | 4.2 | 5.2 | 5.1 |
| 苯 x_i (nmol/mol) | 82.2 | 79.8 | 78.0 | 79.7 | 74.7 | 82.0 |
| | 80.6 | 77.6 | 82.3 | 77.0 | 73.3 | 88.0 |
| | 74.2 | 79.4 | 79.0 | 80.3 | 81.7 | 81.3 |
| | 73.4 | 86.8 | 75.7 | 83.0 | 70.7 | 81.3 |
| | 72.8 | 81.6 | 73.0 | 80.0 | 73.3 | 80.3 |
| | 72.2 | 79.8 | 72.3 | 82.3 | 76.3 | 81.3 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 75.9 | 80.8 | 76.7 | 80.4 | 75.0 | 82.4 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 4.3 | 3.2 | 3.8 | 2.1 | 3.8 | 2.8 |
| 室内相对标准偏差 RSD (%) | 5.7 | 3.9 | 5.0 | 2.7 | 5.0 | 3.4 |
| 甲苯 x_i (nmol/mol) | 78.1 | 74.6 | 74.5 | 73.7 | 67.2 | 80.2 |
| | 73.9 | 71.0 | 78.4 | 71.9 | 68.9 | 84.5 |
| | 72.6 | 75.0 | 77.6 | 77.6 | 78.0 | 77.1 |
| | 72.6 | 82.4 | 73.2 | 81.9 | 65.9 | 81.0 |
| | 73.8 | 76.1 | 71.5 | 76.7 | 68.0 | 80.2 |
| | 69.0 | 73.2 | 68.0 | 78.0 | 71.1 | 78.9 |

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 73.3 | 75.4 | 73.9 | 76.6 | 69.8 | 80.3 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 3.0 | 3.8 | 3.9 | 3.5 | 4.4 | 2.5 |
| 室内相对标准偏差 RSD (%) | 4.0 | 5.1 | 5.2 | 4.6 | 6.2 | 3.1 |

表 1-6 稀释采样法采集非甲烷总烃的精密度测试数据表

| 验证实验 室序号 | 测试序号及测试值 x_i (mg/m ³) | | | | | | 室内平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | 室内标准 偏差 S (mg/m ³) | 室内相对标 准偏差 RSD (%) |
|-------------|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|---------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 1 | 232 | 232 | 232 | 232 | 236 | 232 | 232 | 1.6 | 0.7 |
| 2 | 232 | 232 | 232 | 232 | 236 | 236 | 233 | 2.0 | 0.8 |
| 3 | 224 | 236 | 232 | 232 | 232 | 236 | 232 | 4.2 | 1.8 |
| 4 | 232 | 228 | 232 | 232 | 232 | 228 | 231 | 1.9 | 0.8 |
| 5 | 232 | 232 | 228 | 228 | 228 | 232 | 230 | 2 | 0.9 |
| 6 | 236 | 236 | 235 | 236 | 231 | 235 | 235 | 2 | 0.7 |

表 1-7 稀释采样法采集 VOCs 组分的精密度测试数据汇总表

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| 丙烯 x_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.3 | 2.3 | 2.4 | 2.3 | 2.3 | 2.3 |
| | 2.5 | 1.9 | 2.3 | 1.9 | 2.3 | 2.2 |
| | 2.3 | 2.1 | 2.2 | 2.1 | 2.3 | 2.1 |
| | 2.3 | 2.0 | 2.2 | 2.1 | 2.2 | 2.4 |
| | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.4 | 2.3 | 2.4 |
| | 2.2 | 2.0 | 2.1 | 2.0 | 2.5 | 2.3 |
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.3 | 2.1 | 2.2 | 2.1 | 2.3 | 2.3 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.18 | 0.13 | 0.12 | 0.17 | 0.08 | 0.12 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 7.9 | 6.1 | 5.4 | 8.0 | 3.4 | 5.1 |
| 二氯甲烷 x_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.1 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.3 | 2.3 |
| | 2.3 | 1.9 | 2.1 | 2.0 | 2.2 | 2.2 |

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| | 2.1 | 2.0 | 2.1 | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| | 2.1 | 2.0 | 2.1 | 2.2 | 2.1 | 2.4 |
| | 1.9 | 2.1 | 2.0 | 2.4 | 2.2 | 2.3 |
| | 2.1 | 1.9 | 2.0 | 2.1 | 2.3 | 2.3 |
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.1 | 2.0 | 2.1 | 2.2 | 2.2 | 2.3 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.13 | 0.13 | 0.10 | 0.13 | 0.05 | 0.08 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 6.4 | 6.3 | 4.9 | 6.2 | 2.4 | 3.4 |
| 四氯化碳 x_i (nmol/mol) | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.0 | 2.2 | 2.1 |
| | 2.2 | 1.8 | 2.1 | 1.9 | 2.2 | 2.1 |
| | 2.1 | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.0 |
| | 2.1 | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.3 |
| | 1.8 | 2.0 | 1.9 | 2.3 | 2.1 | 2.2 |
| | 2.1 | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 2.2 | 2.2 |
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 2.2 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.14 | 0.12 | 0.09 | 0.14 | 0.06 | 0.10 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 6.7 | 6.4 | 4.4 | 6.7 | 2.9 | 4.5 |
| 四氢呋喃 x_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.1 | 2.2 | 2.4 | 2.1 | 2.3 | 2.2 |
| | 2.3 | 1.8 | 2.1 | 2.0 | 2.3 | 2.3 |
| | 2.0 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.3 |
| | 2.0 | 2.0 | 2.2 | 2.3 | 1.9 | 2.5 |
| | 3.0 | 2.1 | 2.1 | 2.4 | 2.2 | 2.5 |
| | 2.1 | 2.0 | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 1.9 |
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.3 | 2.1 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.3 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.37 | 0.17 | 0.13 | 0.16 | 0.15 | 0.22 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 16.5 | 8.3 | 6.0 | 7.2 | 6.8 | 9.8 |
| 丙烯醛 x_i (nmol/mol) | 1.8 | 2.0 | 2.3 | 2.1 | 2.1 | 2.4 |
| | 2.0 | 1.6 | 2.1 | 1.8 | 2.0 | 2.2 |
| | 1.7 | 1.8 | 2.1 | 2.0 | 2.0 | 2.2 |
| | 1.7 | 1.8 | 2.2 | 2.0 | 1.8 | 2.4 |
| | 1.6 | 1.7 | 1.9 | 2.2 | 2.0 | 2.4 |
| | 1.7 | 1.7 | 2.0 | 1.8 | 2.1 | 2.3 |

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 1.7 | 1.8 | 2.1 | 2.0 | 2.0 | 2.3 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.17 | 0.10 | 0.10 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 7.4 | 7.0 | 6.8 | 8.6 | 5.0 | 4.3 |
| 正己烷 x_i (nmol/mol) | 2.5 | 2.6 | 2.6 | 2.3 | 2.7 | 2.5 |
| | 2.7 | 2.2 | 2.5 | 2.3 | 2.7 | 2.5 |
| | 2.5 | 2.5 | 2.4 | 2.6 | 2.6 | 2.4 |
| | 2.5 | 2.4 | 2.5 | 2.6 | 2.6 | 2.7 |
| | 2.2 | 2.5 | 2.3 | 2.9 | 2.6 | 2.7 |
| | 2.5 | 2.4 | 2.3 | 2.5 | 2.7 | 2.6 |
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.5 | 2.4 | 2.4 | 2.5 | 2.7 | 2.6 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.15 | 0.15 | 0.10 | 0.20 | 0.07 | 0.13 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 5.9 | 6.2 | 4.2 | 7.7 | 2.6 | 4.9 |
| 乙酸乙酯 x_i (nmol/mol) | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.1 | 2.3 | 2.2 |
| | 2.2 | 1.8 | 2.2 | 2.0 | 2.3 | 2.3 |
| | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.1 | 2.2 |
| | 2.1 | 2.0 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.5 |
| | 1.8 | 2.1 | 2.1 | 2.3 | 2.2 | 2.4 |
| | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 2.3 | 2.3 |
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.0 | 2.1 | 2.2 | 2.1 | 2.2 | 2.3 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.14 | 0.13 | 0.10 | 0.14 | 0.10 | 0.11 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 6.6 | 6.6 | 4.5 | 6.5 | 4.3 | 4.9 |
| 四氯化碳 x_i (nmol/mol) | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.0 | 2.2 | 2.1 |
| | 2.2 | 1.8 | 2.1 | 1.9 | 2.2 | 2.1 |
| | 2.1 | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.0 |
| | 2.1 | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.3 |
| | 1.8 | 2.0 | 1.9 | 2.3 | 2.1 | 2.2 |
| | 2.1 | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 2.2 | 2.2 |
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 2.2 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.14 | 0.12 | 0.09 | 0.14 | 0.06 | 0.10 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 6.7 | 6.4 | 4.4 | 6.7 | 2.9 | 4.5 |

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| 苯 x_i (nmol/mol) | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.0 | 2.2 | 2.2 |
| | 2.2 | 1.8 | 2.1 | 1.9 | 2.2 | 2.2 |
| | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.1 |
| | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.4 |
| | 1.8 | 2.0 | 1.9 | 2.3 | 2.2 | 2.3 |
| | 2.0 | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 2.2 | 2.2 |
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.2 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.14 | 0.13 | 0.11 | 0.13 | 0.06 | 0.10 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 6.9 | 6.6 | 5.3 | 6.4 | 2.6 | 4.3 |
| 甲苯 x_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.0 | 2.1 | 2.4 | 2.0 | 2.2 | 2.4 |
| | 2.2 | 1.7 | 2.3 | 1.9 | 2.2 | 2.4 |
| | 2.0 | 1.9 | 2.2 | 2.1 | 2.1 | 2.3 |
| | 1.9 | 1.9 | 2.3 | 2.2 | 2.1 | 2.6 |
| | 1.7 | 1.9 | 2.1 | 2.3 | 2.1 | 2.5 |
| | 1.9 | 1.9 | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.4 |
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 1.9 | 1.9 | 2.2 | 2.1 | 2.1 | 2.5 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.15 | 0.14 | 0.12 | 0.14 | 0.06 | 0.11 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 7.9 | 7.5 | 5.3 | 6.9 | 2.8 | 4.5 |
| 氯乙烯 x_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.1 | 2.3 | 2.3 | 2.2 | 2.3 | 2.4 |
| | 2.3 | 1.8 | 2.2 | 2.0 | 2.2 | 2.2 |
| | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| | 2.1 | 2.0 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.5 |
| | 1.9 | 2.0 | 2.1 | 2.3 | 2.2 | 2.4 |
| | 2.1 | 1.9 | 2.0 | 2.0 | 2.3 | 2.3 |
| 室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.1 | 2.0 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.3 |
| 室内标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.13 | 0.16 | 0.12 | 0.12 | 0.06 | 0.12 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 6.3 | 7.8 | 5.5 | 5.7 | 2.7 | 5.1 |

表 1-8 直接采样法采集非甲烷总烃的精密度测试数据表

| 验证实验室 室序号 | 测试序号及测试值 x_i (mg/m ³) | | | | | | 室内平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | 室内标准 偏差 S (mg/m ³) | 室内相对标 准偏差 RSD (%) |
|--------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|--|--|---------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 1 | 55.9 | 58.0 | 56.4 | 55.6 | 56.1 | 55.8 | 55.7 | 0.6 | 1.0 |
| 2 | 54.8 | 55.5 | 56.2 | 56.2 | 55.5 | 56.1 | 55.7 | 0.6 | 1.0 |
| 3 | 58.1 | 61.9 | 55.3 | 58.8 | 57.8 | 57.5 | 58.2 | 2.2 | 3.7 |
| 4 | 61.6 | 61.3 | 62.1 | 62.0 | 62.2 | 62.3 | 61.9 | 0.4 | 0.6 |
| 5 | 58.5 | 59.1 | 58.6 | 58.5 | 58.5 | 58.4 | 58.6 | 0.3 | 0.4 |
| 6 | 62.3 | 62.0 | 62.2 | 61.2 | 60.7 | 62.7 | 61.9 | 0.8 | 1.2 |

表 1-9 直接采样法采集 VOCs 组分的精密度测试数据汇总表

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
| 丙烯 x_i (nmol/mol) | 139 | 120 | 134 | 110 | 134 | 117 |
| | 138 | 116 | 119 | 110 | 128 | 119 |
| | 135 | 122 | 124 | 120 | 130 | 110 |
| | 131 | 127 | 128 | 112 | 111 | 118 |
| | 119 | 122 | 138 | 119 | 112 | 118 |
| | 123 | 118 | 132 | 110 | 116 | 111 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 131 | 121 | 129 | 114 | 122 | 116 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 8.3 | 3.8 | 6.9 | 4.7 | 10.1 | 4.2 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 6.3 | 3.1 | 5.3 | 4.2 | 8.3 | 3.6 |
| 二氯甲烷 x_i (nmol/mol) | 126 | 108 | 111 | 97.0 | 125 | 104 |
| | 121 | 108 | 112 | 100 | 119 | 104 |
| | 118 | 112 | 118 | 107 | 119 | 98.0 |
| | 115 | 117 | 124 | 99.7 | 101 | 106 |
| | 108 | 114 | 130 | 107 | 105 | 103 |
| | 109 | 108 | 122 | 96.0 | 107 | 99.7 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 116 | 111 | 119 | 101 | 113 | 103 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 6.8 | 3.8 | 7.2 | 4.7 | 9.4 | 2.9 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 5.9 | 3.4 | 6.1 | 4.6 | 8.4 | 2.9 |

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 四氯化碳 x_i (nmol/mol) | 120 | 99.3 | 90.4 | 86.4 | 113 | 97.0 |
| | 113 | 104 | 99.7 | 90.0 | 109 | 97.7 |
| | 110 | 108 | 109 | 98.7 | 107 | 91.7 |
| | 107 | 111 | 114 | 92.4 | 92.7 | 101 |
| | 98.4 | 108 | 118 | 98.7 | 95.0 | 97.7 |
| | 101 | 103 | 107 | 89.7 | 98.0 | 92.4 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 108 | 106 | 106 | 92.7 | 103 | 96.2 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 7.7 | 4.2 | 9.8 | 5.1 | 8.1 | 3.5 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 7.2 | 4.0 | 9.2 | 5.5 | 8.0 | 3.6 |
| 四氢呋喃 x_i (nmol/mol) | 143 | 93.4 | 93.7 | 110 | 132 | 93 |
| | 105 | 94.4 | 105 | 114 | 112 | 101 |
| | 133 | 127 | 99.4 | 119 | 99.7 | 90.4 |
| | 111 | 103 | 109 | 104 | 99.0 | 101 |
| | 127 | 140 | 117 | 105 | 103 | 104 |
| | 131 | 109 | 124 | 102 | 111 | 103 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 125 | 111 | 108 | 109 | 110 | 98.5 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 14.2 | 18.4 | 11.2 | 6.5 | 12.2 | 5.4 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 11.4 | 16.6 | 10.4 | 5.9 | 11.2 | 5.5 |
| 丙烯醛 x_i (nmol/mol) | 118 | 108 | 108 | 91.7 | 120 | 101 |
| | 109 | 107 | 98.4 | 94.7 | 116 | 98.0 |
| | 110 | 110 | 108 | 98.7 | 110 | 87.0 |
| | 108 | 113 | 116 | 91.4 | 90.4 | 95.4 |
| | 101 | 118 | 123 | 93.7 | 93.7 | 96.4 |
| | 100 | 114 | 111 | 93.7 | 101 | 89.4 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 108 | 112 | 111 | 94.0 | 105 | 94.4 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 6.5 | 4.0 | 8.4 | 2.6 | 11.9 | 5.2 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 6.1 | 3.5 | 7.6 | 2.8 | 11.3 | 5.5 |
| 正己烷 x_i (nmol/mol) | 159 | 133 | 103 | 109 | 136 | 120 |
| | 151 | 136 | 113 | 113 | 130 | 119 |
| | 149 | 144 | 123 | 119 | 132 | 112 |
| | 144 | 147 | 131 | 112 | 112 | 123 |

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|------|-----|------|------|------|------|
| | 132 | 146 | 139 | 122 | 115 | 119 |
| | 135 | 137 | 132 | 110 | 120 | 116 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 145 | 141 | 123 | 114 | 124 | 118 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 10.0 | 6.0 | 13.2 | 5.3 | 9.8 | 3.6 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 6.9 | 4.2 | 10.8 | 4.7 | 7.9 | 3.1 |
| 乙酸乙酯 x_i (nmol/mol) | 126 | 108 | 86.9 | 91.3 | 119 | 101 |
| | 116 | 110 | 89.5 | 99.8 | 121 | 89.1 |
| | 118 | 112 | 106 | 91.0 | 112 | 74.8 |
| | 126 | 122 | 123 | 94.3 | 88.0 | 86.9 |
| | 119 | 128 | 132 | 94.3 | 92.4 | 88.8 |
| | 120 | 127 | 106 | 93.5 | 104 | 91.7 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 121 | 118 | 107 | 94.0 | 106 | 88.7 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 4.2 | 9.0 | 17.5 | 3.2 | 13.4 | 8.4 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 3.5 | 7.7 | 16.4 | 3.4 | 12.7 | 9.5 |
| 氯乙烯 x_i (nmol/mol) | 160 | 138 | 118 | 107 | 133 | 116 |
| | 156 | 135 | 120 | 109 | 128 | 115 |
| | 153 | 142 | 123 | 116 | 126 | 108 |
| | 148 | 150 | 128 | 108 | 110 | 116 |
| | 136 | 144 | 137 | 118 | 111 | 116 |
| | 137 | 137 | 131 | 105 | 115 | 112 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 149 | 141 | 126 | 111 | 121 | 114 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 10.1 | 5.5 | 7.3 | 5.2 | 9.9 | 3.3 |
| 室内相对标准偏 差 RSD (%) | 6.8 | 3.9 | 5.8 | 4.7 | 8.2 | 2.9 |
| 苯 x_i (nmol/mol) | 129 | 110 | 103 | 93.7 | 120 | 105 |
| | 123 | 111 | 109 | 97.7 | 115 | 103 |
| | 120 | 116 | 115 | 105 | 115 | 96.0 |
| | 118 | 120 | 120 | 97.7 | 97.4 | 106 |
| | 109 | 118 | 126 | 106 | 102 | 102 |
| | 111 | 113 | 117 | 96.0 | 105 | 99.0 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 118 | 115 | 115 | 99.2 | 109 | 102 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 7.6 | 4.1 | 8.3 | 4.7 | 8.8 | 3.8 |

| 验证实验室 序号 测定结果 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 室内相对标准偏差 RSD (%) | 6.4 | 3.6 | 7.2 | 4.7 | 8.1 | 3.7 |
| 甲苯 x_i (nmol/mol) | 105 | 89.4 | 99.7 | 88.0 | 101 | 99.7 |
| | 99 | 89.7 | 104 | 92.8 | 96.8 | 94.9 |
| | 96.7 | 94.4 | 96.5 | 96.7 | 93.9 | 84.5 |
| | 96.7 | 97.4 | 104 | 91.9 | 92.3 | 96.2 |
| | 89.7 | 99.0 | 109 | 96.7 | 94.9 | 93.6 |
| | 91.7 | 95.4 | 97.9 | 89.7 | 99.3 | 92.3 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | 96.5 | 94.2 | 102 | 92.6 | 96.2 | 93.6 |
| 室内标准偏差 S (nmol/mol) | 5.5 | 4.0 | 4.4 | 3.5 | 3.1 | 5.1 |
| 室内相对标准偏差 RSD (%) | 5.7 | 4.2 | 4.3 | 3.8 | 3.2 | 5.4 |

2 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度数据汇总

表 2-1 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法采集非甲烷总烃的精密度测试数据汇总表

| 序号 | 验证实验室 | 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) |
|--|------------------|---|
| 1 | 天津市生态环境监测中心 | 14.0 |
| 2 | 山东省济南生态环境监测中心 | 13.9 |
| 3 | 上海市化工环境保护监测站 | 13.6 |
| 4 | 上海华测品标检测技术有限公司 | 14.4 |
| 5 | 上海金艺检测技术有限公司 | 13.9 |
| 6 | 通标标准技术服务（上海）有限公司 | 13.5 |
| 室间平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 13.9 |
| 室间标准偏差 S' (mg/m ³) | | 0.1 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | | 0.5 |

表 2-2 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法采集 VOCs 组分的精密度测试数据汇总表

| 验证实验室 序号和名称 | | 测定结果 | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 8 种 VOCs 组分 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | | | | | | | |
| | | 丙烯 | 氯乙烯 | 二氯甲烷 | 正己烷 | 乙酸乙酯 | 苯 | 四氯化碳 | 甲苯 |
| 1 | 天津市生态环境 监测中心 | 84.5 | 97.0 | 73.3 | 90.6 | 72.8 | 75.9 | 76.2 | 73.3 |
| 2 | 山东省济南生态 环境监测中心 | 88.4 | 99.5 | 77.7 | 91.3 | 79.3 | 80.8 | 77.9 | 75.4 |
| 3 | 上海市化工环境 保护监测站 | 84.4 | 85.1 | 85.2 | 91.0 | 64.0 | 76.7 | 73.9 | 73.9 |
| 4 | 上海华测品标检 测技术有限公司 | 85.5 | 84.3 | 88.1 | 88.3 | 74.2 | 80.4 | 73.8 | 76.6 |
| 5 | 上海金艺检测技 术有限公司 | 88.4 | 99.5 | 77.7 | 91.3 | 79.3 | 80.8 | 77.9 | 75.4 |
| 6 | 通标标准技术服 务（上海）有限 公司 | 88.8 | 89.5 | 91.3 | 94.7 | 72.5 | 82.4 | 79.0 | 80.3 |
| 室间平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | | 86.6 | 92.5 | 82.2 | 91.2 | 73.7 | 79.5 | 76.5 | 75.8 |
| 室间标准偏差 S' (nmol/mol) | | 2.1 | 1.7 | 3.1 | 0.5 | 4.6 | 3.5 | 1.2 | 1.4 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | | 2.4 | 1.9 | 3.8 | 0.5 | 6.2 | 4.4 | 1.5 | 1.9 |

表 2-3 稀释采样法采集非甲烷总烃的精密度测试数据汇总表

| 序号 | 验证实验室 | 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) |
|--|------------------|--|
| 1 | 天津市生态环境监测中心 | 232 |
| 2 | 山东省济南生态环境监测中心 | 233 |
| 3 | 上海市化工环境保护监测站 | 232 |
| 4 | 上海华测品标检测技术有限公司 | 231 |
| 5 | 上海金艺检测技术有限公司 | 230 |
| 6 | 通标标准技术服务（上海）有限公司 | 235 |
| 室间平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 232 |
| 室间标准偏差 S' (mg/m ³) | | 1.7 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | | 0.7 |

表 2-4 稀释采样法采集 VOCs 组分的精密度测试数据汇总表

| 验证实验室 序号和名称 | | 测定结果 | | | | | | | | | |
|---|------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 10 种 VOCs 组分 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | | | | | | | | | |
| | | 丙烯 | 氯乙烯 | 丙烯醛 | 二氯甲烷 | 正己烷 | 乙酸乙酯 | 四氢呋喃 | 苯 | 四氯化碳 | 甲苯 |
| 1 | 天津市生态环境监测中心 | 2.3 | 2.1 | 1.7 | 2.1 | 2.5 | 2.0 | 2.3 | 2.0 | 2.0 | 1.9 |
| 2 | 山东省济南生态环境监测中心 | 2.1 | 2.0 | 1.8 | 2.0 | 2.4 | 2.1 | 2.1 | 2.0 | 2.0 | 1.9 |
| 3 | 上海市化工环境保护监测站 | 2.2 | 2.2 | 2.1 | 2.1 | 2.4 | 2.2 | 2.2 | 2.1 | 2.0 | 2.2 |
| 4 | 上海华测品标检测技术有限公司 | 2.1 | 2.2 | 2.0 | 2.2 | 2.5 | 2.1 | 2.2 | 2.1 | 2.0 | 2.1 |
| 5 | 上海金艺检测技术有限公司 | 2.3 | 2.2 | 2.0 | 2.2 | 2.7 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.1 | 2.1 |
| 6 | 通标标准技术服务(上海)有限公司 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.6 | 2.3 | 2.3 | 2.2 | 2.2 | 2.5 |
| 室间平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | | 2.2 | 2.0 | 1.8 | 2.0 | 2.5 | 2.0 | 2.2 | 2.0 | 2.0 | 1.9 |
| 室间标准偏差 S' ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.09 | 0.11 | 0.21 | 0.10 | 0.09 | 0.10 | 0.08 | 0.09 | 0.07 | 0.20 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | | 4.2 | 5.3 | 10.7 | 4.5 | 3.5 | 4.6 | 3.5 | 4.5 | 3.5 | 9.6 |

表 2-5 直接采样法采集非甲烷总烃的精密度测试数据汇总表

| 序号 | 验证实验室 | 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i (mg/m^3) |
|---------------------------------------|------------------|--|
| 1 | 天津市生态环境监测中心 | 55.7 |
| 2 | 山东省济南生态环境监测中心 | 55.7 |
| 3 | 上海市化工环境保护监测站 | 58.2 |
| 4 | 上海华测品标检测技术有限公司 | 61.9 |
| 5 | 上海金艺检测技术有限公司 | 58.6 |
| 6 | 通标标准技术服务(上海)有限公司 | 61.9 |
| 室间平均值 \bar{x}_i (mg/m^3) | | 58.7 |
| 室间标准偏差 S' (mg/m^3) | | 2.8 |
| 室间相对标准偏差 RSD' (%) | | 4.7 |

表 2-6 直接采样法采集 VOCs 组分的精密度测试数据汇总表

| 验证实验室 序号和名称 | | 测定结果 | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 10 种 VOCs 组分 6 次测试室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | | | | | | | | | |
| | | 丙烯 | 氯乙烯 | 丙烯醛 | 二氯甲烷 | 正己烷 | 乙酸乙酯 | 四氢呋喃 | 苯 | 四氯化碳 | 甲苯 |
| 1 | 天津市生态环境监测中心 | 130 | 148 | 107 | 116 | 145 | 121 | 125 | 118 | 108 | 96.4 |
| 2 | 山东省济南生态环境监测中心 | 121 | 141 | 111 | 111 | 140 | 117 | 111 | 114 | 105 | 94.2 |
| 3 | 上海市化工环境保护监测站 | 129 | 126 | 111 | 119 | 123 | 107 | 108 | 115 | 106 | 102 |
| 4 | 上海华测品标检测技术有限公司 | 113 | 110 | 93.9 | 101 | 114 | 94.0 | 109 | 99.1 | 92.6 | 92.6 |
| 5 | 上海金艺检测技术有限公司 | 122 | 120 | 105 | 112 | 124 | 106 | 109 | 109 | 102 | 96.2 |
| 6 | 通标标准技术服务(上海)有限公司 | 115 | 113 | 94.4 | 102 | 118 | 88.7 | 98.5 | 102 | 96.2 | 93.5 |
| 室内平均值 \bar{x}_i (nmol/mol) | | 122 | 126 | 104 | 110 | 127 | 106 | 110 | 109 | 102 | 95.8 |
| 室内标准偏差 S' (nmol/mol) | | 7.0 | 15.1 | 7.8 | 7.2 | 12.4 | 12.6 | 8.4 | 7.6 | 6.0 | 3.3 |
| 室内相对标准偏差 RSD' (%) | | 5.8 | 11.9 | 7.5 | 6.5 | 9.7 | 11.9 | 7.6 | 6.9 | 5.9 | 3.4 |

3 方法验证结论

3.1 瞬时+冷凝（除湿）直接采样法

精密度：6 家实验室对配制浓度为 14.8 mg/m³、水分含量为 15.7% 的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为：0.9%~3.4%，实验室间相对标准偏差为：2.2%。6 家实验室对各组分配制浓度约为 84.6 nmol/mol、水分含量为 15.8% 的 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为：2.6%~14.2%，实验室间相对标准偏差分别为：0.5%~6.2%。

正确度：6 家实验室对配制浓度为 14.8mg/m³、水分含量为 15.7% 的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的相对误差为-6.1%。6 家实验室对各组分配制浓度约为 84.6 nmol/mol、水分含量为 15.8% 的 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的相对误差为-12.9%~9.3%。

3.2 稀释采样法

精密度：6 家实验室对配制浓度为 228 mg/m³、水分含量为 4.5% 的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为 0.7%~1.8%；实验室间相对标准偏差为：0.7%。6 家实验室对各组分配制浓度为 2.3 μmol/mol、水分含量为 4.8% 的 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为 2.4%~16.5%，实验室间相对标准偏差分别为：3.5%~10.7%。

正确度：6 家实验室对配制浓度为 228 mg/m³、水分含量为 4.5% 的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的相对误差 RE 为：1.8%。6 家实验室对各组分配制浓度约为 2.3 μmol/mol、水分含量为 4.8% 的 VOCs 组分模拟含湿气体验证样品的相对误差为：-13.0%~8.7%。

3.3 直接采样法

精密度：6家实验室对配制浓度为 63.5 mg/m^3 、水分含量为5.4%的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为0.4%~3.7%；实验室间相对标准偏差为：4.7%。6家实验室对各组分配制浓度为 124 nmol/mol 、水分含量为5.2%的VOCs组分模拟含湿气体验证样品的实验室内相对标准偏差为2.8%~16.6%，实验室间相对标准偏差分别为：3.4%~11.9%。

正确度：6家实验室对配制浓度为 63.5 mg/m^3 、水分含量为5.4%的非甲烷总烃模拟含湿气体验证样品的相对误差为：-7.6%。6家实验室对各组分配制浓度约为 124 nmol/mol 、水分含量为5.2%的VOCs组分模拟含湿气体验证样品的相对误差为：-22.7%~2.4%。

4 验证结论

方法各项特性指标达到预期要求。