

地 方 标 准

DB XX/T XXXX—XXXX

辽宁省大气挥发性有机物走航监测 技术规范

Specification for Ambient air volatile organic compounds cruise monitoring in Liaoning Province

(征求意见稿)

在提交反馈意见时,请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

目 次

前	言I	J
1	范围	1
2	规范性引用文件	1
3	术语和定义	1
4	试剂与材料2	_
	仪器与设备2	
	监测方法	
7	计算结果与表示	
	质量保证和质量控制	
9	安全防护要求	7
附	录 A (规范性) 附录 A 大气挥发性有机物走航监测必测物质	

前 言

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

本文件为首次发布。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由辽宁省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位: 辽宁省生态环境监测中心

本文件主要起草人:廖楠、祖彪、邢树威、陈宗娇、王铎、张峻玮、杨丽、李强、白璐、王男、杨 薇薇、赵梓彤、阎守政、王朝霞、王姝。

本文件发布实施后,任何单位和个人如有问题和意见建议,均可以通过来电或来函等方式进行反馈, 我们将及时答复并认真处理,根据实际情况依法进行评估及复审。

归口管理部门通讯地址:辽宁省生态环境厅(辽宁省沈阳市浑南区双园路 30甲),联系电话:024-62788591。

文件起草单位通讯地址:辽宁省生态环境监测中心(辽宁省沈阳市浑南区双园路 30甲-3),联系电话:024-62780463。

辽宁省大气挥发性有机物走航监测 技术规范

1 范围

本文件规定了利用大气挥发性有机物走航监测技术测定区域环境空气中挥发性有机物的监测要求、试剂和材料、仪器和设备、监测方法、结果计算与表示、质量保证和质量控制等内容。

本文件适用于辽宁省区域内环境空气、无组织排放中的大气挥发性有机物走航监测工作。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 37822-2019 挥发性有机物无组织排放控制标准

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 168 环境监测分析方法标准制定技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 654 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法

HJ 1010 环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法

HJ 1223-2021 环境空气挥发性有机物的应急测定 便携式气相色谱-质谱法

3 术语和定义

下列术语与定义适用于本文件

3. 1

挥发性有机物 volatile organic compounds (VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。

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

(来源: GB 37822-2019)

3. 2

走航监测 cruise monitoring

利用车载式快速监测设备在行进过程中连续进样分析,根据地理位置信息实时显示污染物质空间分布情况,同时结合定点监测,对污染物质进行定性和定量分析。

3.3

高值点 high value point

在走航监测行进过程中,结合区域内污染物排放特征,根据监测区域内固定点位的污染物浓度和走航过程中的平均采样浓度确定高值点,原则上浓度限值高于平均浓度的2倍及以上点位为高值点。

4 试剂与材料

4.1 高纯氮气

高纯氮气纯度应不小于99.99%。

4.2 标准气体

- 4.2.1 应至少配备包含附录 A 所规定的挥发性有机物标准气体。
- 4.2.2 标准气体应满足国家对于标准物质的相关要求,包括但不限于 GSB-07-3638。
- **4.2.3** 对于国家没有相关标准物质要求的挥发性有机物,可以根据实际需要,购买有证标准气体或在 具备资质的单位定制所需的混合标准气体。

5 仪器与设备

5.1 车载式 VOCs 质谱监测系统

通过车载质谱分析模块对监测区域内环境空气进行快速地定性定量分析,监测系统包含进样系统、离子源、真空单元、质量分析器及数据解析软件等。具备全扫描或选择离子扫描、谱库检索、实时显示污染组分等功能。

5.2 车载式大气采样系统

- 5.2.1 采用多支路采样总管时,采样装置应满足 HJ 654 中的要求,且总管入口应着重防止雨水和粗大颗粒物进入,采样头的设计应保证气流不受风向影响。
- 5.2.2 不采用采样总管时,可直接使用管线采样,管路入口与总管要求保持一致,并且管路应尽可能 短以减少对挥发性有机物的吸附,管路总长不应超过 3m。
- 5.2.3 采样管路应选用不与被监测污染物发生化学反应和不释放有干扰物质的材料,一般为聚四氟乙烯、硼硅酸盐玻璃或硅烷化处理的不锈钢材料。管路应采取保温措施避免内壁结露。
- 5.2.4 采样口应至少高出车顶 20cm,尽量位于车顶中部。

5.3 气体稀释系统

用于对标准气体进行稀释,最大稀释倍数不小于1000倍。

5.4 车载定位系统和地图

应配备车载卫星定位系统,在走航监测过程中实时记录和显示经纬度,定位精度不低于3m。还应配备电子地图,可在走航监测过程中实时显示行进路线,并可进行标记。

5.5 气象监测系统

应配备符合HJ/T 55-2000中要求的气象监测系统,能够测定环境温度、气压、相对湿度、风向和风速等气象参数。相应气象参数的测量范围和精度应满足HJ 194-2017要求。

5.6 供电设备

电量应至少满足走航监测设备连续运行6h以上。

6 监测方法

6.1 制定监测方案

- 6.1.1 在开展走航监测前,应先根据管理需求或从解决实际问题出发,划定走航监测区域。应事先调查监测区域内涉 VOCs 排放信息,包括但不限于涉排企业信息、相关工艺流程、装置分布和排放口情况、主要污染物类别及浓度、道路分布情况、风向等气象条件、和周边敏感区域分布情况等内容。
- 6.1.2 合理规划走航监测路线,可沿监测区域边界、内部、或针对重点关注区域,结合道路情况开展监测。根据现场实际情况,也可参考 HJ/T 55 要求在监测目标周围及其下风向处进行监测。在区域内部进行监测,在确保安全前提下,应尽可能的靠近生产工艺或无组织排放源。

6.2 仪器准备

6.2.1 校准曲线

根据相关标准和污染物排放水平确定标准曲线范围,应至少包含6个校准点(含零点)且尽可能均匀分布在线性范围内。

使用气体稀释仪将标准气体稀释至校准点,依次从低浓度到高浓度进行分析,以目标化合物浓度及目标化合物特征离子峰响应建立坐标系,用最小二乘法绘制标准曲线。附录A中目标化合物标准曲线的相关系数 $R^2 \ge 0.98$ 。

6.2.2 重复性和检出限

在仪器正常工作状态下,选择直接进样质谱法或气相色谱-质谱法对标准气体进行分析,标准气体浓度为10 nmol/mol,至少连续测试7次。按照HJ 168-2020 A.4.2和A.1.1计算相对标准偏差和仪器检出限。附录A中目标化合物应满足相对标准偏差≤20.0%,仪器检出限≤10.0 nmol/mol。

6.2.3 准确度

在仪器正常工作状态下,选择直接进样质谱法或气相色谱-质谱法对标准气体进行分析,标准气体浓度为10 nmol/mol,至少连续测试7次。按照HJ 168-2020 A.5.2计算平均测量浓度与标准气体浓度的相对误差,即为准确度。附录A中目标化合物应满足相对误差≤±30.0%。

6.2.4 调谐

开机启动之后,应先根据仪器说明书要求对气相色谱-质谱仪进行性能检查,同时进行质谱功能调谐,调谐通过后方可开展下一步监测。调谐物质为全氟三丁胺,关键离子丰度应满足表1的要求,否则应对质谱仪的参数进行调整。

质荷比(m/z)	离子丰度范围
69	基峰,100%相对丰度
100	69 峰的 5%~50%
131	69 峰的 20%~70%
264	69 峰的 5%~50%

表 1 全氟三丁胺的关键离子丰度要求

6.2.5 空白

以高纯氮气作为空白样品,按照与样品分析相同步骤进行分析。要求空白样品中各待测组分浓度均 应低于检出限。

6.3 监测条件

- 6.3.1 走航监测宜在风速 8m/s 以下、无降水天气开展。
- 6.3.2 开展走航监测前,车辆和设备需预热,待仪器设备状态稳定后,确认采样系统、监测设备、气象监测系统、系统供电等运行正常,定位系统和地图显示位置准确,数据采集和传输无误无延迟。
- 6.3.3 直接进样质谱法至少每 5s 得到一组实时监测数据。车辆行驶速度应控制在 30m/s 以下,可根据实际情况进行适当调整。

6.4 监测内容

- 6.4.1 走航监测前应按照 6.2.4 和 6.2.3 要求开展调谐和准确度检查,检查结果合格可以进行监测,若检查结果不合格,则应及时查找原因,或重新绘制标准曲线,直至结果合格后方可开展走航监测。
- 6.4.2 及时记录每日走航监测开展情况,包括但不限于监测设备基本情况(包括载气、标气用量、调谐液使用情况等)、调谐结果报告、准确度检查结果、走航路线和区域概述、监测时段安排、高值点位标记等内容。
- 6.4.3 按照制定好的监测方案和路线规划开展走航监测,可根据实际情况进行适当调整。
- 6.4.4 按照环境管理和解决实际问题需求,可分别选择上午、下午、夜间或早晚高峰、污染源排放密集时段以及存在民众投诉等有争议的时段、地区开展有针对性的、具备一定时长的走航监测工作。
- 6.4.5 在走航监测过程中,发现挥发性有机物总浓度高于 600μg/m³或存在明显异味时,应及时在该位置停车,利用气相色谱-质谱设备开展至少 5min 的定点监测,同时及时记录该位置的 GPS 坐标、周边污染源和道路信息、出现高值的时间、污染物组分名称及浓度、气象条件等信息,并对现场情况进行拍照留存。
- 6.4.6 根据现场周边企业及工艺分布、污染源排放情况,结合风向等气象因素以及前期调查结果,初步判断污染高值来源。在此基础上,可进一步缩小范围,规划重点监测区域走航路线,开展网格式监测排查。也可利用无人机搭载采样装置等监测手段进行定点采样,带回实验室进行分析,具体方法应满足相关的国家、地方或行业标准。
- 6.4.7 需要进一步监测废气无组织排放情况、进行污染溯源,可根据实际情况在厂区内部进行监测, 在确保安全和符合相关管理要求的前提下,尽量靠近生产工艺设备或无组织排放源开展监测。

6.4.8 走航监测工作完成后,绘制走航路径上挥发性有机物总量或单项污染物质浓度分布图,根据管理需求,形成完整的走航监测报告。

7 计算结果与表示

7.1 定性分析

根据特征离子或质荷比进行定性分析,对于分子量或质荷比相同而难以区分的物质,可结合6.4.6 中调查得到的周边企业及工艺分布、污染源分布等情况,对定性结果予以辅助判断。

7.2 定量分析

通过外标或内标校准曲线法,根据样品中目标化合物的保留时间和响应值进行定量分析。对于在仪器上有响应,但标准气体中没有的挥发性有机物,可选择结构或保留时间接近的物质作为参考物,进行半定量分析。

7.3 结果表示

7.3.1 挥发性有机物总浓度按式(1)计算,计算时某一相对分子质量物质浓度不得重复计算。

$$C_{TVOC} = \Sigma C_W \tag{1}$$

式中:

 C_{TVOC} ——挥发性有机物总浓度, $\mu g/m^3$;

 C_W ——单项挥发性有机物的质量浓度, $\mu g/m^3$ 。

7.3.2 默认浓度单位为 nmol/mol 的监测设备,按式(2)对单位进行换算。计算挥发性有机物总浓度时,先对单项污染物浓度进行换算,再按式(1)进行加和计算。

$$C_W = C_V \times \frac{M}{V_P} \tag{1}$$

式中:

 C_W ——单项挥发性有机物的质量浓度, $\mu g/m^3$;

 C_V ——单项挥发性有机物的体积浓度,nmol/mol;

M——摩尔质量, g/mol;

 V_R ——参比状况下的气体摩尔体积,取 24.5 L/mol。

- 7.3.3 测定结果小于 $100\mu g/m^3$ 时,保留小数点后一位数字,测定结果大于 $100\mu g/m^3$ 时,保留至个位数。
- 7.3.4 走航监测完成后,绘制走航路径上挥发性有机物总量或单项污染物质浓度分布图,污染物浓度 高低由颜色区分。图中标注信息应包括但不限于方位指示图标、走航路线方向和起始、结束点、图例、 沿途污染源信息。还可根据走航报告相关要求,在高值点位旁进行注释,如挥发性有机物总浓度、主要 污染物名称和浓度、风向信息、及潜在污染源信息等。
- 7.3.5 挥发性有机物走航监测浓度分布图的颜色分级如表 2 所示。

挥发性有机物浓度范围	显示颜色	RGB 值	颜色
0~200	绿色	0,255,0	
200~400	浅绿色	浅绿色 192,255,62	
400~600	浅黄色	255,255,0	
600~1000	橙色	255,128,0	
1000~2000	红色	255,0,0	
2000~4000	浅紫色	153,51,250	
大于或等于 4000	紫色	85,26,139	

表 2 挥发性有机物走航监测浓度一颜色分级

7.3.6 走航监测报告

走航监测完成后尽快完成监测报告,根据管理需求和实际工作需要,报告可分为快报、日报和污染过程分析报告等类型。报告内容包括但不限于走航情况概述、走航区域基本信息、走航路线情况、监测时段内气象参数、污染物浓度分布情况、污染特征、污染溯源等,并提出合理化建议。结合图、表等形式列举高值点位信息、挥发性有机物总浓度或单项污染物浓度分布及时序情况。

8 质量保证和质量控制

- 8.1 每次走航前应按照 6.2.4 要求开展质谱调谐,调谐结果应达到仪器使用及相关要求,方可开展走航。 具备自动调谐功能的仪器可重复操作,若调谐 3 次不通过,应及时联系仪器厂家。
- 8.2 每次走航监测前、后应按照 6.2.3 要求开展准确度检查,检查结果应符合相关要求,若不符合应及时查找原因,修正或重新建立标准曲线,直至合格后方可进行走航监测。走航监测完成后准确度检查不合格的,当次走航监测定量数据仅作为参考。
- 8.3 每周至少开展一次空白检查,检查结果中目标化合物(附录 A)浓度应小于检出限,若结果不满足要求,应及时查明原因,采取相应措施。
- **8.4** 每月至少开展一次标准曲线的绘制, 附录 A 中的目标化合物曲线的相关系数应≥0.98, 否则应重新绘制标准曲线。
- **8.5** 每月至少一次使用在计量认证有效期内的适宜标准流量计对仪器采样流量进行检查。采样流量示值与标准流量计示值的相对偏差应不超过±5%。
- 8.6 按照仪器说明书或实际工作需要对仪器部件进行维护、更换后,及时采取相关的质控措施并记录。
- **8.7** 气体稀释系统中的流量计或压力计应通过国家或省级计量检定、溯源,并按计量检定规程进行周期性检定。流量计应至少每季度使用标准流量计进行单点检查。
- **8.8** 建立质量控制文件,包括但不限于标准操作规范、日常运行维护与质量控制规范、维修记录、校准记录等。

9 安全防护要求

- **9.1** 优先保障行车安全。在城市或工业园区内部道路开展走航监测,需要临时停车时,应通过开启危险警报闪光灯或设置临时警示标志等方式进行警示;在企业内部开展走航监测时,车辆和人员均应遵守企业的安全生产管理要求。
- **9.2** 保证监测人员的安全健康。根据工作需要配备防护口罩、防护服、防毒面具等,采样监测废气不应直接排放至车内。

附 录 A (规范性) 附录 A 大气挥发性有机物走航监测必测物质

序号	化合物名称	摩尔质量 (g/mol)	CAS 号
1	1-丁烯、反-2-丁烯、顺-2-丁烯、丙烯醛	56	106-98-9、624-64-6、590-18-1、107-02-8
2	正丁烷、异丁烷、丙醛、丙酮	58	106-97-8、75-28-5、123-38-6、67-64-1
3	2-甲基-1,3-丁二烯	68	78-79-5
4	反-2-戊烯、顺-2-戊烯、1-戊烯、丁烯醛	70	646-04-8、627-20-3、109-67-1、123-73-9
5	正戊烷、异戊烷、环戊烷、2-丁酮	72	109-66-0、78-78-4、287-92-3、78-93-3
6	苯	78	71-43-2
7	甲基环戊烷、1-己烯	84	96-37-3、592-41-6
8	二氯甲烷	85	75-09-2
9	正己烷、环己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,2-二甲	86	110-54-3、110-82-7、107-83-5、96-14-0、
	基丁烷、2,3-二甲基丁烷、乙酸乙烯酯		75-83-2、79-29-8、108-05-4
10	甲基叔丁基醚	88	1634-04-4
11	甲苯	92	108-88-3
12	甲基环己烷	98	108-87-2
13	正庚烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、2-甲基己	100	142-82-5、565-59-3、108-08-7、591-76-4、
	烷、3-甲基己烷	100	589-34-4
14	苯乙烯	104	100-41-4
15	邻-/间-/对-二甲苯、乙苯、苯甲醛	106	95-47-6、108-38-3、106-42-3、100-41-4、 100-52-7
16	氯苯	112	108-90-7
17	正辛烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,3,4-三甲基戊烷、2-甲基	114	111-65-9、540-84-1、565-75-3、592-27-8、
	庚烷、3-甲基庚烷		589-81-1
18	正丙苯、异丙苯、1-乙基-2-甲基苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-	120	98-82-8、103-65-1、611-14-3、526-73-8、
	三甲苯、1,3,5-三甲苯、对乙基甲苯		95-63-6、108-67-8、622-96-8
19	正壬烷	128	111-84-2
20	1,3-二乙基苯、对二乙苯	134	141-93-5、105-05-5
21	癸烷	142	124-18-5
22	正十一烷	156	1120-21-4