

附件 8

环 境 保 护 技 术 文 件

城市大气挥发性有机化合物（VOCs） 监测技术指南（试行）

（征求意见稿）

目 次

前言	I
1 总则	1
1.1 适用范围	1
1.2.术语和定义	1
2 城市大气挥发性有机化合物监测的目标化合物	1
2.1 目标化合物选择原则	1
2.2 城市大气挥发性有机化合物监测的目标化合物	2
3 城市大气挥发性有机化合物监测的技术方法	3
3.1 监测方法选择的原则	3
3.2 监测方法的适用性	3
4 城市大气挥发性有机化合物监测的质量控制和质量保证.....	4
4.1 大气挥发性有机化合物监测的质量保证体系	4
4.2 大气挥发性有机化合物监测的质量控制过程	4

前言

为贯彻落实国务院《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》和《大气污染防治行动计划》，推进我国大气污染防控措施的实施，改善环境空气质量，建立和完善环境大气挥发性有机化合物监测的技术体系，制定本指南。

本指南可作为城市大气挥发性有机化合物监测工作的参考技术资料。

本指南由环境保护部科技标准司提出并组织制订。

本指南起草单位：北京大学。

本指南 2013 年 月 日由环境保护部批准、发布。

本指南由环境保护部解释。

1 总则

1.1 适用范围

本指南适用于指导城市地区开展环境大气挥发性有机化合物常规监测工作。

本指南对于排放源和工业厂区内挥发性有机物的监督性监测、区域背景地区环境大气挥发性有机物的监测也具有技术指导作用。

1.2.术语和定义

1.2.1 挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）

是指在标准状态下饱和蒸气压较高（标准状态下大于 13.33Pa）、沸点较低、分子量小、常温状态下易挥发的有机化合物。通常可分为包括烷烃、烯烃、芳香烃、炔烃的 C2~C12 非甲烷碳氢化合物（Nonmethane hydrocarbons, NMHCs）；包括醛、酮、醇、醚、酯、酚等 C1~C10 含氧有机物（Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOCs）；卤代烃（Halogenated hydrocarbons）；含氮化合物（Organic nitrates）、含硫化合物(Organic sulfur)等几大类化合物。

1.2.2 离线分析技术

是指利用不锈钢采样罐、填有吸附剂的采样管等采样设备在监测点进行采样，采集后的样品按照规范保存，并带回实验室在分析仪器上进行分析测定的方法。

1.2.3 在线分析技术

是指利用样品采集、预处理、分析测定一体化的仪器设备，在监测点进行连续自动监测的方法。

2 城市大气挥发性有机化合物监测的目标化合物

2.1 目标化合物选择原则

2.2.1 针对性原则

目标化合物的选择要具有针对性，应根据监测的目的或环境管理的需求来进行选择。

2.2.2 代表性原则

目标化合物的选择要具有代表性，应根据所监测地区的挥发性有机化合物排放特征，优先选择浓度较高、活性较强、毒害性较大的化合物作为监测的目标化合物。

2.2.3 一致性原则

同类型监测点目标化合物选择应尽量保持一致性，使各个监测点数据具有可比性。

2.2 城市大气挥发性有机化合物监测的目标化合物

2.2.1 非甲烷碳氢化合物（NMHCs）

环境大气中的非甲烷碳氢化合物是城市光化学反应重要的前体物。其在大气中的浓度相对较高；许多物质具有较高的光化学反应活性；一些化合物具有刺激性、毒性作用。了解城市地区挥发性有机化合物来源组成和分布变化的基本特征，评估污染源对城市空气质量的影响和污染控制的效果，建议以 56 种非甲烷碳氢化合物作为城市常规监测的目标化合物。目标化合物名单见表 1。

表 1 VOCs 常规监测目标化合物

序号	CAS No.	英文名	中文名	序号	CAS No.	英文名	中文名
1	74-84-0	Ethane	乙烷	29	565-59-3	2,3-Dimethylpentane	2,3-二甲基戊烷
2	74-85-1	Ethylene	乙烯	30	589-34-4	3-Methylhexane	3-甲基己烷
3	74-98-6	Propane	丙烷	31	540-84-1	2,2,4-Trimethylpentane	2,2,4-三甲基戊烷
4	115-07-1	Propylene	丙烯	32	142-82-5	<i>n</i> -Heptane	正庚烷
5	75-28-5	<i>iso</i> -Butane	异丁烷	33	108-87-2	Methylcyclohexane	甲基环己烷
6	106-97-8	<i>n</i> -Butane	正丁烷	34	565-75-3	2,3,4-Trimethylpentane	2,3,4-三甲基戊烷
7	74-86-2	Acetylene	乙炔	35	108-88-3	Toluene	甲苯
8	624-64-6	<i>trans</i> -2-Butene	反-2-丁烯	36	592-27-8	2-Methylheptane	2-甲基庚烷
9	106-98-9	1-Butene	1-丁烯	37	589-81-1	3-Methylheptane	3-甲基庚烷
10	590-18-1	<i>cis</i> -2-Butene	顺-2-丁烯	38	111-65-9	<i>n</i> -Octane	正辛烷
11	287-92-3	Cyclopentane	环戊烷	39	100-41-4	Ethylbenzene	乙苯
12	78-78-4	<i>iso</i> -Pentane	异戊烷	40	108-38-3	<i>m,p</i> -Xylene	间、对-二甲苯
13	109-66-0	<i>n</i> -Pentane	正戊烷	41	100-42-5	Styrene	苯乙烯
14	646-04-8	<i>trans</i> -2-Pentene	反-2-戊烯	42	95-47-6	<i>o</i> -Xylene	邻-二甲苯
15	109-67-1	1-Pentene	1-戊烯	43	111-84-2	<i>n</i> -Nonane	正壬烷
16	627-20-3	<i>cis</i> -2-Pentene	顺-2-戊烯	44	98-82-8	<i>iso</i> -Propylbenzene	异丙苯
17	75-83-2	2,2-Dimethylbutane	2,2-二甲基丁烷	45	103-65-1	<i>n</i> -Propylbenzene	正丙苯
18	79-29-8	2,3-Dimethylbutane	2,3-二甲基丁烷	46	620-14-4	<i>m</i> -Ethyltoluene	间乙基甲苯
19	107-83-5	2-Methylpentane	2-甲基戊烷	47	622-96-8	<i>p</i> -Ethyltoluene	对乙基甲苯
20	96-14-0	3-Methylpentane	3-甲基戊烷	48	108-67-8	1,3,5-Tri- <i>m</i> -benzene	1,3,5-三甲基苯
21	78-79-5	Isoprene	异戊二烯	49	95-63-6	1,2,4-Tri- <i>m</i> -benzene	1,2, 4-三甲基苯
22	110-54-3	<i>n</i> -Hexane	正己烷	50	526-73-8	1,2,3-Tri- <i>m</i> -benzene	1,2,3-三甲基苯
23	592-41-6	1-Hexene	1-己烯	51	611-14-3	<i>o</i> -Ethyltoluene	邻乙基甲苯
24	96-37-7	Methylcyclopentane	甲基环戊烷	52	124-18-5	<i>n</i> -Decane	正癸烷
25	108-08-7	2,4-Dimethylpentane	2,4-二甲基戊烷	53	141-93-5	<i>m</i> -Diethylbenzene	间二乙基苯
26	71-43-2	Benzene	苯	54	105-05-5	<i>p</i> -Diethylbenzene	对二乙基苯
27	10-82-7	Cyclohexane	环己烷	55	1120-21-4	Undecane	正十一烷
28	591-76-4	2-Methylhexane	2-甲基己烷	56	112-40-3	Dodecane	正十二烷

2.2.2 卤代烃、含氧有机物等其他类化合物

卤代烃类化合物是大气寿命较长的一类化合物，城市中主要来自于工业的排放，通过对大气中卤代烃的测定可以了解人为污染源的排放特征以及远距离传输和化学转化过程。以醛酮类化合物为主的大气中的含氧有机物化学反应活性较高，不仅有源的一次排放，也是光化学反应过程形成的中间产物，测定大气含氧有机物在光化学转化机理及对大气的氧化性研究等方面具有重要的指示作用。一些含氮的有机物也是源排放和光化学反应的示踪物。建议开展监测的城市根据自身技术条件以及研究的需求，选择部分化合物作为监测的目标化合物。

3 城市大气挥发性有机化合物监测的技术方法

3.1 监测方法选择的原则

3.1.1

目前大气挥发性有机化合物的监测方法主要包括离线分析技术和在线分析技术，这些方法在技术原理、技术要求、设备构成、可实现测量的目标化合物等方面均有所不同。监测方法的选择应在保证方法规范性的前提条件下，既要能满足对监测区域污染排放和变化特征的识别，又要兼顾监测地区的实际情况，选择有针对性和具有可操作性的监测方法。

3.1.2

要根据环境管理需求和需要达到的环境管理目标选择相应的监测方法。以了解挥发性有机化合物的组成、空间分布特征在不同功能区多点位进行监测的，推荐采用离线分析方法。以监测城市空气质量状况为目标，全面了解挥发性有机化合物的变化特征、污染变化过程和长期变化趋势的，建议具有一定条件的城市采用时间分辨率较高的连续在线监测技术。

3.1.3

建议将罐采样-气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器测定方法作为城市环境大气挥发性有机化合物常规监测的方法。对于有其他研究需求的城市可选用现有的标准方法、在线方法，或是多种方法相结合。

3.2 监测方法的适用性

环境大气挥发性有机化合物常用的监测方法见表 2。

表 2 大气挥发性有机物的监测方法

方法类别	方法	方法原理	目标化合物
标准方法 HJ 644-2013	吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱	固体吸附剂采样，气相色谱分离，质谱进行检测	34 种卤代烃、芳香烃化合物
标准方法 HJ 584-2010	苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	活性炭采样管采样，气相色谱分离，氢火焰离子化检测器检测	8 种芳香烃化合物

标准方法 HJ 583-2010	苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法	固体吸附剂采样，气相色谱分离，氢火焰离子化检测器检测	8 种芳香烃化合物
标准方法 HJ 645-2013	挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法	活性炭采样管采样，气相色谱分离，电子捕获检测器检测	20 种卤代烃化合物
标准方法 (报批)	罐采样-气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器测定方法	低温三级富集，气相色谱分离，氢火焰离子化检测器和质谱检测器检测	NMHCs、卤代烃、含氮有机物
标准方法 (报批)	2,4-二硝基苯肼衍生化-高效液相色谱测定方法	固体吸附剂采样，液相色谱进行测定	23 种醛酮类化合物
标准方法 (报批)	在线-气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器测定方法	超低温冷阱富集，气相色谱分离，氢火焰离子化检测器和质谱检测器检测	NMHCs、卤代烃、含氧有机物、含氮有机物

4 城市大气挥发性有机化合物监测的质量控制和质量保证

4.1 大气挥发性有机化合物监测的质量保证体系

4.1.1

挥发性有机化合物监测的质量保证体系是对整个监测过程的全面质量管理，它应能满足研究项目对数据类型和质量的要求。质量保证体系应包括项目计划的制定和设计、质量控制方案和控制程序以及质量评估体系。

4.1.2

项目计划的制定和设计应根据项目的具体要求明确研究目标和实施管理方案、数据的质量要求、课题的参与单位及其责任、实施过程中的具体日程等。

4.1.3

质量控制方案和程序应包括测定方法的选择、标准操作方法和程序的编写和严格的执行、人员培训、数据的记录和整理、研究报告的编写。

4.1.4

质量评估体系应包括对技术体系和数据质量的审核和评估，实验室内和实验室之间的数据比对。

4.2 大气挥发性有机化合物监测的质量控制过程

4.2.1 样品采集方案的设计

要根据项目研究的目标来设计样品采集方案，并按照不同方法执行相关的采样程序。

4.2.1.1 采样设备和方法的选择

采样方法应符合有关技术规范。离线技术如罐采样可选择瞬时采样和限流累积采样，在线系统则是连续自动采样。采集的样品量应能满足分析的要求。应定期对采样流量计、采样泵进行校准。

4.2.1.2 样品保存和运输

样品采集后应妥善保存，如罐采样应注意避光保存，吸附管采样应根据要求在合适的温度下保存。样品采集后应尽快分析，运输过程中应防止泄漏和污染。

4.2.1.3 采样记录

应对监测点位、监测点周边环境状况、采样时间、气候条件、人员信息等进行详细的记录。在线测定系统也应建立相应的采样档案。

4.2.2 样品分析过程的质量控制

4.2.2.1 标准化合物的选用

标准物质（Reference Material, RM）通常是指一种或多种确定了物理特性值或组分含量值，在相当长时间内具有良好的均匀性、稳定性和量值准确性的物质。标准物质在监测过程中主要用于确定物质特性量值、校准仪器、检验分析测定方法及监测质量考核等。

VOCs 的监测过程中通常使用工作标准级的气体标准。气体标准物质的量的准确度要求具有可追溯性，即所用的标准应是逐级传递下来的，通常应追溯至国家标准与技术研究院标准参考物质，或是经认证的标准参考物质。

标准气体厂商所提供的气体标准物质应包括下列信息：气体钢瓶的识别码；标准化合物的浓度；平衡气的名称；钢瓶的压力；检测和认证的日期；有效期；检测过程中所使用的标准物质级别；检测过程中使用的分析方法；不确定度等。

4.2.2.2 准确度

准确度是指在一定实验条件下，多次重复测定的平均值与真实值相符合的程度。准确度受到实验过程中多个环节的影响，反映的是分析方法或测量系统存在的系统误差和随机误差。准确度用绝对误差和相对误差表示。

评价准确度的方法可以用分析标准物质、回收率测定或是不同方法进行检验比较。

分析标准物质方法是采用某一实验方法分析标准物质，通过测定值与标准值进行比较。

比较实验可采用具有可比性的不同分析方法，对同一样品进行分析，根据测定值的符合程度来估计测定的准确度。

4.2.2.3 精密度

精密度是指在规定的测试条件下，同一个均匀样品，经多次测定所得结果之间的接近程

度。精密度反映的是分析方法或测量系统随机误差的大小。精密度一般用偏差、标准偏差（SD）或相对标准偏差（RSD）来表示。精密度是描述同样的测定或反复测定数据之间的差异程度，统计学上这个概念对应于正态分布。

4.2.2.4 检出限

检出限是一个分析方法能够可靠的检出被分析物的最低浓度，它包括方法检出限和仪器检出限。方法的检出限是一个方法能可靠地检出样品或空白中的待测物的最低浓度。仪器检出限是仪器可检出的背景噪声之上最小的信号。仪器检出限尤其是方法检出限是比较和选择仪器和方法的重要参数。

用 S_t 代表样品测定值， S_b 代表空白值， σ 代表测定的标准偏差。当 $(S_t - S_b)$ 的差值 $> 3\sigma$ 时，按照正态分布 $(S_b - S_t) > 0$ 有 99% 的置信度。 3σ 作为检出限的推荐值，信号低于 3σ 应作为未检出。当 S_b 趋向于 0 时，检出限即为方法检出限。定量检出限是指在要求的置信度条件下，能获得定量结果的含量，定量检出限的推荐值为 10σ 。

检出限对某一方法来说并不是固定的常数，它会受到实验方法的精密度以及待测物基质的差异等因素的影响。因此检出限的值只能作为参考，在报告数据时必须对方法的精密度作出评价，对检出限及方法检出限值作出估计。

4.2.2.5 校准曲线

校准曲线是用于描述待测物质的浓度或量与相应的测量仪器的响应量之间定量关系的曲线。校准曲线包括“工作曲线”和“标准曲线”。应用标准物质制作校准曲线时，如果标准物质的分析步骤与样品分析步骤完全相同，绘制的校准曲线称为工作曲线。如果分析步骤与样品的分析步骤相比有某些省略时，则制作的校准曲线称为标准曲线。

校正标准的浓度范围应包括样品中待测物的浓度范围，校正曲线和样品测定必须在同样的仪器和分析条件下进行。校正测定的次数，取决于研究所需要的准确度和所用测定仪器的稳定性。

VOCs 测定校准曲线通常包括一个零点和 4~6 个不同浓度级别的标准物质点，采用合理的统计的方法绘制而成。校准曲线可以是线性的也可以是平滑的曲线。偏离曲线的点都应进行重复测定。

4.2.2.6 空白测定

空白测定是在不加样品的情况下，用测定样品相同的方法、步骤进行定量分析，把所得结果作为空白值。空白分析可以消除由于试剂不纯或试剂干扰等情况所造成的系统误差。VOCs 的空白测定通常采用用于配制标准气体或是清洗采样罐的高纯气体为分析样品，分析过程应保持和样品分析步骤一致，加湿或是加入内标。如果空白测定值偏高，应全面检查所使用的高纯气体是否达到纯度要求，所使用的采样罐、容器、仪器的管路是否有污染，仪器的性能以及实验室的环境状况等。

4.2.2.7 质量控制图

质量控制图是相同或相似样品多次测定数据随时间绘出来的。编制控制图的基本假设

是：测定结果在受控的条件下具有一定的精密度和准确度,并按正态分布。若以一个控制样品,用一种方法,由一个分析人员在一定时间内进行分析,累积一定数据。如这些数据达到规定的精密度、准确度(即处于控制状态),以其结果分析次序编制控制图。在以后的分析过程中,取每份(或多份)平行的控制样品随机地编入环境样品中一起分析,根据控制样品的分析结果,推断环境样品的分析质量。质控图也可用参比物质加标样品来分析、评价测定方法的准确性。在使用质控图进行校正的过程中,当出现失控时,就需采取合适的手段使之回到控制图内。

4.2.3 数据记录和存档

应有可追溯的详细的分析过程记录,有统一的数据记录表格,包括前处理条件、仪器运行参数、仪器校准数据、分析方法质量评价数据等。对于样品的后处理结果应建立相应的数据库。建立数据审核制度,明确数据质量责任,做到跟踪处理,发现问题及时解决。

4.2.4 比对实验

比对实验是采用具有可比性的不同的分析方法,通过分析标准样品或是统一的实际大气样品进行分析测定,根据测定值的相符程度和误差的分析来估计测定的准确度。比对实验可以通过实验室内部的比较或是和外部实验室进行比对,来发现分析技术可能存在的不足。

在比对实验开始前应确定比对的方案,确定比对的目的、实验方法、仪器设备、样品类型、开始和结束时间、人员等信息,开展比对实验后应按照设计方案进行,并详细记录有关的实验信息,比对实验结束后应收集所有的原始数据和经过处理后的数据,采用与比对内容和范围相适应的统计方法进行比较和评估。

图 1 给出了大气挥发性有机化合物监测的质量保证体系的流程。

