

附件

2018 年重点地区环境空气挥发性 有机物监测方案

二〇一七年十二月

挥发性有机物（VOCs）是形成臭氧污染的重要前体物，为积极推进环境空气 VOCs 监测体系和能力建设，摸清生成臭氧的重点 VOCs 种类，掌握浓度水平和变化规律，有的放矢地开展臭氧污染防治工作，现就 2018 年重点地区环境空气 VOCs 监测工作，制定本方案。

一、监测城市及具体点位布设要求

（一）监测城市

在充分考虑臭氧、PM_{2.5} 污染现状及地方监测能力的基础上，确定 2018 年在污染较重的京津冀及周边、长三角、珠三角、成渝、关中地区、辽宁中南部、武汉及周边城市开展监测(见表 1)，其他地区可参照本方案自行开展 VOCs 监测。监测方式包括手工监测与自动监测，表 1 中所列城市均须开展手工监测，其中直辖市、省会城市及计划单列市须开展自动监测，地级城市如已具备在线 VOCs 监测设备建议开展自动监测。

表 1 开展环境空气 VOCs 监测工作的城市列表

序号	城市类别	城市名称	合计(个)
1	直辖市	北京、天津、上海、重庆	4
2	省会城市及计划单列市	石家庄、太原、沈阳、南京、杭州、济南、郑州、武汉、广州、成都、西安、大连、青岛、深圳、宁波	15
3	地级城市	廊坊、保定、唐山、邯郸、衡水、邢台、沧州、新乡、鹤壁、安阳、焦作、濮阳、开封、淄博、聊城、德州、滨州、济宁、菏泽、阳泉、长治、晋城（京津冀及周边 22 个）；无锡、徐州、常州、苏州、南通、连云港、淮安、盐城、扬州、镇江、泰州、宿迁、温州、嘉兴、湖州、绍兴、金华、衢州、舟山、台州、丽水（长三角 21 个）；珠海、佛山、江门、肇庆、惠州、东莞、中山（珠三角 7 个）；抚顺、锦州、营口、盘锦、铁岭、葫芦岛（辽宁中南部 6 个）；鄂州、孝感、黄冈（武汉及周边城市 3 个）	59

(二) 具体点位布设原则

每个城市至少在人口密集区布设1个手工监测点位,具备条件的城市建议选择性增设上风向或者背景点位、VOCs 高浓度点位、O₃高浓度点位与下风向点位。开展自动监测的城市应优先选择城市人口密集区内的市控环境空气质量自动监测站或城市大气超级站作为自动监测点,至少布设1个自动监测点位。

二、监测项目

监测项目包括光化学反应活性较强或可能影响人类健康的 VOCs,包括烷烃、烯烃、芳香烃、含氧挥发性有机物(OVOCs)、卤代烃等。各级城市监测项目范围见表 2。直辖市、省会城市及计划单列市监测 117 种物质(表 3-表 5),地级城市监测 70 种物质(表 3、表 4)。

表 2 各级城市的监测项目范围

城市类别	监测项目范围	目标物数量(种)
直辖市、省会城市、计划单列市	原 PAMS、TO15 及 13 种醛、酮类物质	117
地级城市	原 PAMS、13 种醛、酮类物质	70

表 3 57 种挥发性有机物(原 PAMS 物质)

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
1	乙烯	Ethylene	74-85-1	烯烃
2	乙炔	Acetylene	74-86-2	炔烃
3	乙烷	Ethane	74-84-0	烷烃
4	丙烯	Propylene	115-07-1	烯烃
5	丙烷	Propane	74-98-6	烷烃
6	异丁烷	Isobutane	75-28-5	烷烃
7	正丁烯	1-Butene	106-98-9	烯烃
8	正丁烷	n-Butane	106-97-8	烷烃
9	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	烯烃

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS号	种别
10	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	烯烃
11	异戊烷	Isopentane	78-78-4	烷烃
12	1-戊烯	1-Pentene	109-67-1	烯烃
13	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	烷烃
14	反-2-戊烯	trans-2-Pentene	646-04-8	烯烃
15	2-甲基-1,3-丁二烯	Isoprene	78-79-5	烯烃
16	顺-2-戊烯	cis-2-Pentene	627-20-3	烯烃
17	2,2-二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	烷烃
18	环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	烷烃
19	2,3-二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	烷烃
20	2-甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	烷烃
21	3-甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	烷烃
22	1-己烯	1-Hexene	592-41-6	烯烃
23	正己烷	n-Hexane	110-54-3	烷烃
24	2,4-二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	烷烃
25	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	烷烃
26	苯	Benzene	71-43-2	芳香烃
27	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	烷烃
28	2-甲基己烷	2-Methylhexane	591-76-4	烷烃
29	2,3-二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3	烷烃
30	3-甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-4	烷烃
31	2,2,4-三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	烷烃
32	正庚烷	n-Heptane	142-82-5	烷烃
33	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	烷烃
34	2,3,4-三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	烷烃
35	2-甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8	烷烃
36	甲苯	Toluene	108-88-3	芳香烃
37	3-甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1	烷烃
38	正辛烷	n-Octane	111-65-9	烷烃
39	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	芳香烃
40	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	芳香烃
41	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	芳香烃
42	正壬烷	n-Nonane	111-84-2	烷烃
43	苯乙烯	Styrene	100-42-5	芳香烃
44	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	芳香烃
45	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	芳香烃
46	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	芳香烃
47	1-乙基-2-甲基苯	o-Ethyltoluene	611-14-3	芳香烃
48	1-乙基-3-甲基苯	m-Ethyltoluene	620-14-4	芳香烃
49	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	芳香烃

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS号	种别
50	对乙基甲苯	p-Ethyltoluene	622-96-8	芳香烃
51	癸烷	n-Decane	124-18-5	烷烃
52	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	芳香烃
53	1,2,3-三甲苯	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	芳香烃
54	1,3-二乙基苯	m-Diethylbenzene	141-93-5	芳香烃
55	对二乙苯	p-Diethylbenzene	105-05-5	芳香烃
56	十一烷	n-Undecane	1120-21-4	烷烃
57	十二烷	n-Dodecane	112-40-3	烷烃

表4 13种醛、酮类物质 (OVOCs)

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS号	种别
1	甲醛	Formaldehyde	50-00-0	OVOCs
2	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	OVOCs
3	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	OVOCs
4	丙酮	Acetone	67-64-1	OVOCs
5	丙醛	Propionaldehyde	123-38-6	OVOCs
6	丁烯醛	Crotonaldehyde	123-73-9	OVOCs
7	甲基丙烯醛	methacrylaldehyde	78-85-3	OVOCs
8	2-丁酮	2-Butanone	78-93-3	OVOCs
9	正丁醛	Butyraldehyde	123-72-8	OVOCs
10	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	OVOCs
11	戊醛	Pentanal	110-62-3	OVOCs
12	间甲基苯甲醛	m-Tolualdehyde	620-23-5	OVOCs
13	己醛	Hexaldehyde	66-25-1	OVOCs

表5 其他挥发性有机物 (部分 TO15 物质)

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS号	种别
1	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	卤代烃
2	一氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	卤代烃
3	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	卤代烃
4	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	卤代烃
5	丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	烯烃
6	一溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	卤代烃
7	氯乙烷	Chlorethane	75-00-3	卤代烃
8	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	卤代烃
9	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichlorethene	75-35-4	卤代烃

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS号	种别
10	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane	76-13-1	卤代烃
11	二硫化碳	Carbon disulfide	75-15-0	有机硫
12	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	卤代烃
13	异丙醇	2-Propanol	67-63-0	OVOCs
14	顺 1,2-二氯乙烯	Ethylene, 1,2-dichloro-, (Z)-	156-59-2	卤代烃
15	甲基叔丁基醚	2-Methoxy-2-methylpropane	1634-04-4	OVOCs
16	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	卤代烃
17	乙酸乙烯酯	Vinyl acetate	108-05-4	OVOCs
18	反 1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethene	156-60-5	卤代烃
19	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	OVOCs
20	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	卤代烃
21	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	OVOCs
22	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	卤代烃
23	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	卤代烃
24	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	卤代烃
25	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	卤代烃
26	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	卤代烃
27	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	OVOCs
28	1,4-二氧六环	1,4-Dioxane	123-91-1	OVOCs
29	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	卤代烃
30	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	卤代烃
31	4-甲基-2-戊酮	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	OVOCs
32	反式-1,3-二氯-1-丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	卤代烃
33	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	卤代烃
34	2-己酮	2-Hexanone	591-78-6	OVOCs
35	二溴一氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	卤代烃
36	四氯乙烯	Tetrachloroethene	127-18-4	卤代烃
37	1,2-二溴乙烷	Ethylene dibromide	106-93-4	卤代烃
38	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	卤代烃
39	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	卤代烃
40	四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	卤代烃
41	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	卤代烃
42	氯代甲苯	Benzyl chloride	100-44-7	卤代烃
43	对二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	卤代烃
44	邻二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	卤代烃
45	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	卤代烃
46	萘	Naphthalene	91-20-3	芳香烃
47	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	卤代烃

三、监测时间及频次

VOCs监测时间、频次具体要求如下：

(一) 手工监测

包括常规监测及加密监测，常规监测频次为1次/6天，加密监测频次为8次/天。我国臭氧污染较重的时段通常出现在春夏或夏秋季，一般持续6个月。北京、天津、上海、重庆、石家庄、太原、沈阳、南京、杭州、济南、郑州、武汉、广州、成都、西安、大连、青岛、深圳、宁波等19个城市在臭氧污染最重的月份里选择1个污染过程开展连续10天的加密监测，其余月份开展常规监测。59个地级市在污染较重的春夏或夏秋季（共计6个月）开展常规监测，其余月份不监测。地级市监测时段：京津冀及周边为4月-9月，长三角为4月-9月，珠三角为6月-11月，成渝为5月-10月，关中为5月-10月，辽宁中南部为4月-9月，武汉及周边城市为4月-9月。

罐采样方式主要采集表3、表4、表5所列的目标物，采样管采样方式主要采集表4所列的目标物。两种采样方式的采样时间及频次分别见表6、表7。

表6 罐采样时间与频次（GC-FID、GC-MS法测定VOCs）

序号	城市名称	监测时段	采样频次	采样时间
1	直辖市、省会城市及计划单列市（共19个）	污染最重的月份中选择1个污染过程连续监测10天*	8次/天	0:00-3:00、3:00-6:00、6:00-9:00、9:00-12:00、12:00-15:00、15:00-18:00、18:00-21:00、21:00-24:00
		其他月份	1次/6天	采样当天 0:00-24:00
2	59个地级市	污染较重的6个月	1次/6天	采样当天 0:00-24:00

注：1. “*”表示选择2017年臭氧污染最重的相同月份开展加密监测。2.1次/6天为两次采样间隔时间5天。

表 7 采样管采样时间与频次（高效液相色谱法测醛、酮类物质）

城市名称	监测时段	采样频次	采样时间
直辖市、省会城市及计划单列市（共 19 个）	污染最重的月份中选择 1 个污染过程连续监测 10 天*	1 次/天	13:00-16:00
	其他月份	1 次/6 天	13:00-16:00
59 个地级市	污染较重的 6 个月	1 次/6 天	13:00-16:00

注：“*”表示选择2017年臭氧污染最重的相同月份开展加密监测。

（二）自动监测

自动监测仪器全年运行，每小时出具 1 组监测数据，自动监测设备与中国环境监测总站（以下简称监测总站）大气室数据集成和综合分析平台直联，各市负责行政区域内自动站点数据的审核及上传工作。

四、监测方法

手工采样及测试方法参考表 8 或环境保护部统一下发的其他方法规定，环境空气中挥发性有机物的测定 GC-MS 法操作规程可参考附 1。自动监测方法可采用 GC-FID 或 GC-MS 法等。

表 8 手工采样及实验室测试方法依据

物质	物质名录来源	测试方法原理	方法依据	备注
表 3 中 57 种挥发性有机物	原 PAMS 清单	气相色谱-氢火焰离子化检测法	Technical Assistance Document OzonePrecursors (EPA/600-R-98/161)	-
		气相色谱-质谱法	《环境空气挥发性有机物的测定罐采样气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)	本方法不适用于低碳物质的测定
表 4 中的 13 种含氧挥发性有机物	排放量较大或对光化学污染产生重要影响的 OVOCs	高效液相色谱法	《环境空气醛、酮类化合物的测定高效液相色谱法》(HJ683-2014)	-
		气相色谱-质谱法	《环境空气挥发性有机物的测定罐采样气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)	
表 5 中的 47 种挥发性有机物	原 PAMS 中未涉及的 TO15 物质	气相色谱-质谱法	Determination of Volatile Organic Compounds(VOCs)In Air Collected In Specially-Prepared Canister And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS) (EPA METOD TO15)	-

物质	物质名录来源	测试方法原理	方法依据	备注
			《环境空气挥发性有机物的测定罐采样气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)	

五、质量保证与质量控制

为保证监测数据的准确性，采用交叉检查、统一质量保证与质量控制措施、数据审核等手段对样品采集、分析测试等环节进行质量保证与质量控制管理。

手工监测部分：各单位在样品采集及测试过程中，严格按照标准方法的要求开展质量保证与质量控制工作，并编写相关原始记录表格，对所属站点数据有效性进行审核。监测总站组织相关单位定期进行交叉检查，检查采样点位周边情况、采样器性能（包括采样流量的准确性和稳定性）、样品存储条件、采样人员的操作流程、质谱调谐报告、质控记录等。交叉检查方案另行制定。监测总站也将定期通过抽查质控记录、盲样考核、实验室间比对等方式检查各单位质控措施的实施情况（手工监测具体质控要求详见附2）。

自动监测部分：相关监测单位要严格按照作业指导书和操作流程开展自动监测设备的运行和维护，采用可溯源的标准样品进行质控，确保监测数据的准确性、可溯源性。自动监测设备应最大限度保证全周期连续运行，在线率不低于80%，数据有效率不低于85%。重大活动保障或重污染时段设备不得无故停机（自动监测具体质控要求详见附3）。

六、数据报送与传输

手工及自动监测结果均通过监测总站大气室数据集成和综合分析平台上传。各省、直辖市于当月 15 日前报送行政区域内所有点位上月的监测数据报表（格式见附 4）及分析报告，分析报告内容应包括：行政区域内各城市 VOCs 浓度水平、主要物质种类组成及占比、污染来源分析等。各省、市监测站需在每日自动监测结束后 48 小时内，完成所属自动监测站点的数据有效性审核，并上传至监测总站大气室数据集成和综合分析平台（数据上传格式参考附 4），数据单位统一为标准状态下（0℃，1 标准大气压）的质量浓度（微克/立方米），数据保留小数点后两位。各地监测结果上报的完整性、及时性等情况由监测总站定期通报。

七、组织实施及进度安排

本次监测工作涉及各地相关环境监测站，各单位职责分工见表 9，进度安排如下：

2018 年 1 月—2018 年 3 月：经费由相关地方自行筹措，组织硬件采购，做好测试方法开发及自动站点联网等准备工作。

2018 年 4 月起：开展监测工作，按时上报监测结果，各省、直辖市每月将监测结果分析报告上报监测总站，监测总站每月 5 日前，形成上月综合分析报告并报送环境保护部环境监测司。

表 9 相关单位职责分工表

单位	任务内容
监测总站	统筹协调及技术指导。
省级环境监测站	负责组织行政区域内相关城市开展手工监测；上报行政区域内各点位的手工监测数据及分析报告；配合监测总站完成行政区域内自动VOCs监测设备与监测总站数据平台的联网；负责所属自动站点的数据审核及上报。
地级市环境监测站	按照省站的统筹安排，实施所在市的监测工作，负责样品采集、测试、数据审核并及时上报省站。如开展自动监测，则配合监测总站完成行政区域内自动VOCs监测设备与监测总站数据平台的联网；负责所属自动站点的数据审核及上报。

附 1

环境空气中挥发性有机物的测定 GC-MS 法操作规程

1 概述

1.1 方法依据

本规范主要依据 HJ759-2015 和美国 TO-15 方法,采用硅烷化罐-大气浓缩仪-气相色谱-质谱法,对环境空气中挥发性有机物进行测定。

1.2 测定范围

本操作规程可用于测定附表 B.1 中丙烯等前 63 种化合物。附表 B.1 中其他挥发性有机物及附表 B.2 中化合物如果通过方法适用性验证,也可采用本规程测定。**注意: 低碳类挥发性有机物及 13 种醛、酮类物质经验证后也可采用本方法测定。**

当样品进样量为 400ml 时,全扫描模式下,目标化合物的检出限为 $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附表 A。

注:对于 HJ759-2015 标准之外的化合物,检出限为 $0.2 \text{nmol}/\text{mol}$ 所对应的 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 浓度。

2 方法原理

用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气样品,经冷阱浓缩、热解析后,进入气相色谱分离,用质谱检测器进行检测。通过与标准物质质谱图和保留时间比较定性,内标法定量。

3 试剂和材料

3.1 标准气:浓度为 $1 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 。高压钢瓶保存,钢瓶压力不低于 1.0 MPa,可保存 1 年(或参见标气证书的相关说明)。可根据实际工作需要,购买有证标准气体或在有资质单位定制合适的混合标准气体。

3.2 标准使用气:使用气体稀释装置,将标准气(3.1),用高纯氮气(3.8)稀释至 $10 \text{nmol}/\text{mol}$ 浓度,可保存 20 d。

3.3 内标标准气(有证标准物质):组分为:一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5。浓度为 $1 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 。高压钢瓶保存,钢瓶压力不低于 1.0 MPa。可保存

1 年（或参见标气证书的相关说明）。本标准推荐使用上述 1~3 种内标物，也可采用其他物质作为内标物。

3.4 内标标准使用气：使用气体稀释装置，将内标标准气（3.3），用高纯氮气（3.8）稀释至 100 nmol/mol 浓度，可保存 20 d。也可使用自动加载内标装置，直接使用无需稀释的 1 μmol/mol 内标气，在每个样品分析时使用 1 mL 定量环直接将标气加入聚焦冷阱。

3.5 4-溴氟苯标准气：浓度为 1 μmol/mol，与内标标准气（3.3）混合在一起，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，可保存 1 年（或参见标气证书的相关说明）。

3.6 4-溴氟苯标准使用气体：使用气体稀释装置（4.6），将 4-溴氟苯标准气体（3.5），用高纯氮气（3.8）稀释至 100 nmol/mol 浓度，可保存 20 d。

3.7 氮气：≥99.999%。

3.8 高纯氮气：≥99.999%，带除烃装置。

3.9 高纯空气：≥99.999%，带除烃装置。

3.10 液氮。

4 仪器和设备

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

4.2 毛细管色谱柱，柱长 60 m，孔径 0.25 mm，膜厚 1.4 μm（6%腈丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷固定液），或其他等效毛细管色谱柱。如采用柱温箱冷阱技术，色谱柱为柱长 60 m，孔径 0.25 mm，膜厚 1.0 μm，固定液为 5%苯基-甲基聚硅氧烷固定液，或其他等效毛细管色谱柱。

4.3 气体冷阱浓缩仪：具有自动定量取样及自动添加标准气体、内标的功能。至少具有二级冷阱，能有效去除水、CO₂、N₂、O₂、CO 等物质，同时对挥发性有机物有富集作用；若具有冷冻聚焦功能的第三级冷阱（能冷却到-180 °C），效果更好。气体浓缩仪与气相色谱-质谱联用仪连接管路均使用惰性化材质，并能在 50 °C ~ 150 °C 范围加热。

备注：也可使用填充吸附型冷阱浓缩仪。电子制冷，结合吸附剂技术，冷阱

中填充专门的吸附剂组合，适合 TO15+原 PAMS 或硫化物等不同化合物分析测试应用需求。采用与固定吸附剂技术相结合，在-30℃~20℃条件下，高挥发性化合物捕集效果好；具有运行成本低，每个样品花费不高等优点。

4.4 浓缩仪自动进样器：可实现采样罐样品自动进样。

4.5 罐清洗装置：能将采样罐抽至真空（<10 Pa），具有加温、加湿、加压清洗功能。

4.6 气体稀释装置：最大稀释倍数可达 1000 倍。

4.7 采样罐：内壁惰性化处理的不锈钢采样罐，容积 6 L，耐压值 > 241 kPa。

4.8 液氮罐：不锈钢材质，容积为 100 L~200 L。

4.9 流量控制器：与采样罐配套使用，使用前用标准流量计校准。

4.10 校准流量计：在 0.5 ml/min ~ 10.0 ml/min 或 10 ml/min ~ 500 ml/min 范围精确测定流量。

4.11 真空压力表：精度要求 ≤ 7 kPa(1 psi)，压力范围：-101 kPa ~ 202 kPa。

4.12 过滤器：孔径 ≤ 10 μm。

4.13 自动采样器。

5 样品

5.1 采样前准备

采样罐清洗：使用罐清洗装置（4.5）对采样罐进行清洗，清洗过程可按罐清洗装置说明书进行操作。清洗过程中同时对采样罐进行加湿，降低罐体活性吸附。必要时可对采样罐在 50℃ ~ 80℃ 进行加温清洗。

清洗完毕后，将采样罐抽至真空（<10 Pa）并加湿，关闭阀门，用密封帽密封，待用。

每清洗 20 只采样罐应至少取一只罐注入高纯氮气（3.8）分析，确定清洗过程是否清洁。每个被测高浓度样品的真空罐在清洗后，在下次使用前均应进行本底污染的分析。

5.2 样品采集

样品采集采用恒定流量采样模式。采样需加装过滤器（4.12），以去除空气中的颗粒物。

将清洗后并抽真空的采样罐（4.7），带至采样点，安装过滤器（4.12）后，

打开采样罐阀门，开始恒流采样，在设定的恒定流量所对应的采样时间达到后，关闭阀门，用密封帽密封。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压，具体参见 HJ/T 194。采样时间和频次见《监测方案》。

5.3 样品保存

样品在常温下保存，采样后尽快分析，10 天内分析完毕。

5.4 样品制备

实际样品分析前，须使用真空压力表（4.11）测定罐内压力。若罐压力小于 83 kPa，必须用高纯氮气（3.8）加压至 101 kPa；若采样当天空气湿度大于 80%，应使用高纯氮气（3.8）加压稀释 150kPa，按式（1）计算稀释倍数。

$$f = \frac{Y_a}{X_a} \quad (1)$$

式中： f —稀释倍数，无量纲；

X_a —稀释前的罐压力，kPa；

Y_a —稀释后的罐压力，kPa。

5.5 空白制备

5.5.1 实验室空白

将预先清洗好并抽至真空、加湿的采样罐（4.7）连在气体稀释装置（4.6）上，打开高纯氮气（3.8）或高纯空气（3.9）阀门。待采样罐压力达到预设值 101 kPa 后，关闭采样罐阀门以及钢瓶气阀门。

5.5.2 运输空白

将高纯氮气（3.8）或者高纯空气（3.9）注入预先清洗好并抽至真空、加湿的采样罐（4.7）带至采样现场，与同批次采集样品后的采样罐（4.7）一起送回实验室分析。

6 分析步骤

6.1 仪器参考条件

6.1.1 冷阱浓缩仪参考条件

取样体积 400 ml（根据样品中目标化合物浓度，取样体积可在 50 ml ~ 1000 ml 范围调整）。

一级冷阱：捕集温度：-160 °C；捕集流速：60 ml/min；解析温度：10 °C；

阀温：100 °C；烘烤温度：150 °C；烘烤时间：15 min。

二级冷阱：捕集温度：-30°C；捕集流速：10 ml/min；捕集时间：5 min；解析温度：180 °C；解析时间：3.5 min；烘烤温度：190 °C；烘烤时间：15 min。

三级聚焦：聚焦温度：-160 °C；解析时间：2.5 min；烘烤温度：200 °C；烘烤时间：5 min。

传输线温度：120 °C。

备注：如使用吸附型冷阱浓缩仪，则参考条件如下：除水冷阱：冷阱温度：-30°C/+300°C；聚焦冷阱：气路温度：160°C；内标环进样：1.0 min；内标环平衡时间：0.1 min；内标环注射：以 50 mL/min 的流速持续 1 min；采样速率：50 mL/min；聚焦冷阱低温：-30°C，然后+25°C 进行干吹扫；聚焦冷阱高温：300°C (2 min)；出口分流：2 mL/min；冷阱升温速率：40°C/s。进样后：气路吹扫清洗：以 50 mL/min 的速率持续 5 min；冷阱吹扫清洗：在 25°C，以 50 mL/min 的速率持续 1 min。

6.1.2 气相色谱参考分析条件

6.1.2.1 不采用气相色谱柱温箱冷阱

程序升温：初始温度 35 °C，保持 5 min 后以 5 °C/min 速度升温至 150 °C，保持 7 min 后以 10 °C/min 速度升温至 200 °C，保持 4 min。

进样口温度：140 °C。

溶剂延迟时间：5.6 min。

载气流速：1.0 ml/min。

6.1.2.2 采用气相色谱无柱温箱冷阱

-50°C（保持 7min）以 4°C/min 至 180°C 以 15°C/min 至 220°C（保持 3min）

进样口温度：140°C

溶剂延迟时间：2 min

载气流量(ml/min)：1.0

6.1.3 质谱参考分析条件

接口温度：250 °C。

离子源温度：230 °C。

扫描方式：EI（全扫描）

扫描范围：分段扫描：2min 开始，扫描范围：20 amu ~ 42 amu；8.5 min 开

始，扫描范围：35 amu ~ 300amu。可根据分析的目标物需要，自行设定扫描范围。

注：不同型号仪器的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作。本规范仅给出仪器参考条件。

6.2 仪器性能检查

在分析样品前，需要检查 GC/MS 仪器性能。将 4-溴氟苯标准使用气体 (3.6) 经大气浓缩仪进样 40.0 ml。得到的 BFB 关键离子丰度必须符合表 2 中的标准。

表 2 4-溴氟苯关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8% ~ 40%	174	质量 95 的 50%~120%
75	质量 95 的 30% ~ 66%	175	质量 174 的 4% ~ 9%
95	基峰，100%相对丰度	176	质量 174 的 93% ~ 101%
96	质量 95 的 5% ~ 9%	177	质量 176 的 5% ~ 9%
173	小于质量 174 的 2%		

6.3 校准

6.3.1 标准使用气体配制

标准使用气体浓度为 10 nmol/mol: 将标准气 (3.1) 的钢瓶及高纯氮气 (3.8) 钢瓶与气体稀释装置 (4.6) 连接，设定稀释倍数，打开钢瓶阀门调好两种气体的流速，待流速稳定后取预先清洗好并抽真空、加湿的采样罐 (4.7) 连在气体稀释装置 (4.6) 上，打开采样罐阀门开始配制。待罐压达到预设值 (一般为 172 kPa) 后，关闭采样罐阀门以及钢瓶气阀门。

6.3.2 内标使用气配制

内标使用气体浓度为 100 nmol/mol。将内标标准气 (3.3) 按 7.3.1 步骤配制而成。

6.3.3 绘制校准曲线

分别抽取 50.0 ml、100.0 ml、200.0ml、300.0 ml、400.0ml 标准使用气 (3.2)，同时加入 40.0 ml 内标标准使用气 (3.4)，配制目标物浓度分别为 1.25 nmol/mol、2.5 nmol/mol、5.0 nmol/mol、7.5nmol/mol、10.0 nmol/mol、15.0 nmol/mol (可根据实际样品情况调整) 的标准系列，内标物浓度为 10.0nmol/mol。按照仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行测定。按照公式 (2) 计算目标物的相对响应因子 (RRF)，按公式 (3) 计算目标物全部标准浓度点的平均相对响应因子

(\overline{RRF})。

$$RRF = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{\varphi_{is}}{\varphi_x} \quad (2)$$

式中： RRF —目标物的相对响应因子，无量纲；

A_x —目标化合物定量离子峰面积；

A_{is} —内标化合物定量离子峰面积；

φ_{is} —内标化合物的摩尔分数，nmol/mol；

φ_x —目标化合物的摩尔分数，nmol/mol。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_i^n RRF_i}{n} \quad (3)$$

式中： \overline{RRF} —目标物的平均相对响应因子，无量纲；

RRF_i —标准系列中第*i*点目标物的相对响应因子，无量纲；

n —标准系列点数。

6.4 样品测定

将制备好的样品(5.4)连接至气体冷阱浓缩仪(4.3)，取400.0ml样品浓缩分析，同时加入40.0 ml内标标准使用气(3.4)，按照仪器参考条件(6.1)进行测定。

6.5 空白样品测定

按照与样品测定相同的操作步骤进行实验室空白(5.5.1)和运输空白(5.5.2)的测定。

7 结果计算与表示

7.1 定性分析

以全扫描方式进行测定采集数据，以样品中目标物的相对保留时间、辅助定性离子和定量离子间的丰度比与标准中目标物对比来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与校准系列中该化合物的平均相对保留时间的偏差应在±6.0%内。

样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比与标准系列目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比的相对偏差控制在±30.0%以内。

按公式(4)计算相对保留时间(RRT)。

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{is}} \quad (4)$$

式中: RRT ——目标化合物相对保留时间, 无量纲;

RT_c ——目标化合物保留时间, min;

RT_{is} ——内标物保留时间, min。

按公式(5)计算平均相对保留时间(\overline{RRT}): 标准系列中同一目标化合物的相对保留时间平均值。

$$\overline{RRT} = \frac{\sum_i^n RRT_i}{n} \quad (5)$$

式中: \overline{RRT} ——目标物的平均相对保留时间, 无量纲;

RRT_i ——标准系列中第*i*点目标物的相对保留时间, 无量纲;

n ——标准系列点数。

按公式(6)计算辅助定性离子和定量离子峰面积比(Q)

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \quad (6)$$

式中: Q ——辅助定性离子和定量离子峰面积比;

A_t ——定量离子峰面积;

A_q ——辅助定性离子峰面积。

7.2 定量分析

采用平均相对响应因子进行定量计算。样品中目标物的含量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)按照公式(7)进行计算。

$$\rho = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{\varphi_{is}}{RRF} \times \frac{M}{22.4} \times f \quad (7)$$

式中: ρ ——样品中目标物的浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

A_x ——样品中目标物的定量离子峰面积;

A_{is} ——样品中内标物的定量离子峰面积;

φ_{is} ——样品中内标物的摩尔分数, nmol/mol;

\overline{RRF} ——目标物的平均相对响应因子, 无量纲;

f ——稀释倍数, 无量纲;

M —目标物的摩尔质量, g/mol, 见附录 C;

22.4 —标态状态下(273.15 K, 101.325 kPa 下)气体的摩尔体积, L/mol.

7.3 结果表示

当测定结果小于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 保留小数点后 1 位有效数字; 当测定结果大于等于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 保留至个位数。

附表 A 方法检出限和测定下限

序号	目标化合物	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	丙烯	0.2	0.8
2	二氟二氯甲烷	0.5	2.0
3	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	0.6	2.4
4	一氯甲烷	0.3	1.2
5	氯乙烯	0.3	1.2
6	丁二烯	0.3	1.2
7	甲硫醇	0.3	1.2
8	一溴甲烷	0.5	2.0
9	氯乙烷	0.9	3.6
10	一氟三氯甲烷	0.7	2.8
11	丙烯醛	0.5	2.0
12	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	0.7	2.8
13	1,1-二氯乙烯	0.5	2.0
14	丙酮	0.7	2.8
15	甲硫醚	0.5	2.0
16	异丙醇	0.6	2.4
17	二硫化碳	0.4	1.2
18	二氯甲烷	0.5	2.0
19	顺 1,2-二氯乙烯	0.5	2.0
20	2-甲氧基-甲基丙烷	0.5	2.0
21	正己烷	0.3	1.2
22	亚乙基二氯 (1,1-二氯乙烷)	0.7	2.8
23	乙酸乙烯酯	0.5	2.0
24	2-丁酮	0.5	2.0
25	反 1,2-二氯乙烯	0.8	3.2
26	乙酸乙酯	0.6	2.4
27	四氢呋喃	0.7	2.8
28	氯仿	0.5	2.0
29	1,1,1-三氯乙烷	0.5	2.0
30	环己烷	0.6	2.4
31	四氯化碳	0.6	2.4
32	苯	0.3	1.2
33	1,2-二氯乙烷	0.7	2.8
34	正庚烷	0.4	1.6
35	三氯乙烯	0.6	2.4
36	1,2-二氯丙烷	0.6	2.4
37	甲基丙烯酸甲酯	0.5	2.0
38	1,4-二恶烷	0.5	2.0
39	一溴二氯甲烷	0.6	2.4

序号	目标化合物	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
40	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	0.6	2.4
41	二甲二硫醚	0.6	2.4
42	4-甲基-2-戊酮	0.6	2.4
43	甲苯	0.5	2.0
44	反式-1,3-二氯-1-丙烯	0.5	2.0
45	1,1,2-三氯乙烷	0.5	2.0
46	四氯乙烯	1.0	4.0
47	2-己酮	0.9	3.6
48	二溴一氯甲烷	0.7	2.8
49	1,2-二溴乙烷	2.0	8.0
50	氯苯	0.7	2.8
51	乙苯	0.6	2.4
52/53	间/对二甲苯	0.6	2.4
54	邻二甲苯	0.6	2.4
55	苯乙烯	0.6	2.4
56	三溴甲烷	0.9	3.6
57	四氯乙烷	1.0	4.0
58	4-乙基甲苯	0.9	3.6
59	1,3,5-三甲苯	1.0	4.0
60	1,2,4-三甲苯	0.7	2.8
61	1,3-二氯苯	0.5	2.0
62	1,4-二氯苯	0.7	2.8
63	氯代甲苯	0.7	2.8
64	1,2-二氯苯	2.0	8.0
65	1,2,4-三氯苯	1.0	4.0
66	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	2.0	8.0
67	萘	0.7	2.8

注：表格内为取样量为 400ml 时，全扫描模式下的方法检出限和测定下限。

附表B.1 目标挥发性有机物

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS号	分子量
1	丙烯	Propylene	115-07-1	42
2	丙烷	Propane	74-98-6	44
3	异丁烷	Isobutane	75-28-5	58
4	正丁烯	1-Butene	106-98-9	56
5	正丁烷	n-Butane	106-97-8	58
6	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	56
7	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	56
8	异戊烷	Isopentane	78-78-4	72
9	1-戊烯	1-Pentene	109-67-1	70
10	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	72
11	反-2-戊烯	trans-2-Pentene	646-04-8	70
12	2-甲基-1,3-丁二烯	Isoprene	78-79-5	68
13	顺-2-戊烯	cis-2-Pentene	627-20-3	70
14	2,2-二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	86
15	环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	70
16	2,3-二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	86
17	2-甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	86
18	3-甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	86
19	1-己烯	1-Hexene	592-41-6	84
20	正己烷	n-Hexane	110-54-3	86
21	2,4-二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	100
22	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	84
23	苯	Benzene	71-43-2	78
24	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	84
25	2-甲基己烷	2-Methylhexane	591-76-4	100
26	2,3-二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3	100
27	3-甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-4	100
28	2,2,4-三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	114
29	正庚烷	n-Heptane	142-82-5	100
30	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	98
31	2,3,4-三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	114
32	2-甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8	114
33	甲苯	Toluene	108-88-3	92
34	3-甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1	114
35	正辛烷	n-Octane	111-65-9	114
36	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	106
37	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	106
38	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	106
39	正壬烷	n-Nonane	111-84-2	128
40	苯乙烯	Styrene	100-42-5	104
41	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	106
42	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	120
43	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	120
44	1-乙基-2-甲基苯	o-Ethyltoluene	611-14-3	120
45	1-乙基-3-甲基苯	m-Ethyltoluene	620-14-4	120

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS号	分子量
46	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	120
47	对乙基甲苯	p-Ethyltoluene	622-96-8	120
48	癸烷	n-Decane	124-18-5	142
49	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	120
50	1,2,3-三甲苯	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	120
51	1,3-二乙基苯	m-Diethylbenzene	141-93-5	134
52	对二乙苯	p-Diethylbenzene	105-05-5	134
53	十一烷	n-Undecane	1120-21-4	156
54	十二烷	n-Dodecane	112-40-3	170
55	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	120
56	一氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	50
57	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	170
58	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	62
59	丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	54
60	一溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	94
61	氯乙烷	Chlorethane	75-00-3	64
62	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	136
63	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	56
64	丙酮	Acetone	67-64-1	58
65	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichlorethene	75-35-4	96
66	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane	76-13-1	186
67	二硫化碳	Carbon disulfide	75-15-0	76
68	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	84
69	异丙醇	2-Propanol	67-63-0	60
70	顺 1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	96
71	2-甲氧基-甲基丙烷	Methyl-tert-butylether	1634-04-4	88
72	亚乙基二氯	1,1-Dichloroethane	75-34-3	98
73	乙酸乙烯酯	Vinyl acetate	108-05-4	86
74	2-丁酮	2-Butanone	78-93-3	72
75	反 1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethene	156-60-5	96
76	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	88
77	氯仿	Chloroform	67-66-3	118
78	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	72
79	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	132
80	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	98
81	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	152
82	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	130
83	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	112
84	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	100
85	1,4-二恶烷	1,4-Dioxane	123-91-1	88
86	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	162
87	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	110
88	4-甲基-2-戊酮	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	100
89	反式-1,3-二氯-1-丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	110
90	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	132
91	2-己酮	2-Hexanone	591-78-6	100

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS号	分子量
92	二溴一氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	206
93	四氯乙烯	Tetrachloroethene	127-18-4	164
94	1,2-二溴乙烷	Ethylene dibromide	106-93-4	186
95	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	112
96	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	250
97	四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	166
98	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	146
99	氯代甲苯	Benzyl chloride	100-44-7	126
100	对二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	146
101	邻二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	146
102	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	180
103	萘	Naphthalene	465-73-6	128
104	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	258

附表 B.2 臭氧前体物（原 PAMS）目标化合物保留时间及定量离子

序号	目标化合物名称	定量离子	辅助定量离子
1	丙烯	41	42 39
2	丙烷	44	43 39
3	2-甲基丙烷	43	42 41
4	正丁烯	41	39 56
5	正丁烷	58	42 41
6	顺-2-丁烯	56	41 50
7	反-2-丁烯	56	55 41 39
8	异戊烷	57	43 72
9	1-戊烯	42	55 70
10	正戊烷	43	42 41
11	反-2-戊烯	55	70 39
12	2-甲基 1,3-丁二烯	67	53 39
13	顺-2-戊烯	55	70 42
14	2,2-二甲基丁烷	57	71 43
15	环戊烷	42	55 70
16	2,3-二甲基丁烷	42	43 71 55
17	2-甲基戊烷	43	71 41
18	3-甲基戊烷	57	56 41
19	1-己烯	56	41 84
20	正己烷	57	41 86
21	2,4-二甲基戊烷	57	43 85
22	甲基环戊烷	56	69 41 84
23	苯	78	77 52
24	环己烷	56	69 84
25	2-甲基己烷	43	57 85
26	2,3-二甲基戊烷	56	43 71
27	3-甲基己烷	57	43 70
28	2,2,4-三甲基戊烷	57	56 41
29	正庚烷	57	71 43 100
30	甲基环己烷	83	98 55
31	2,3,4-三甲基戊烷	43	71 55
32	2-甲基庚烷	57	43 70 99
33	甲苯	91	92
34	3-甲基庚烷	85	57 43
35	正辛烷	85	71 57
36	对二甲苯	91	106
37	乙苯	91	106
38	间二甲苯/	91	106

序号	目标化合物名称	定量离子	辅助定量离子
39	正壬烷	85	57 128 43
40	苯乙烯	104	78
41	邻二甲苯	91	106
42	异丙苯	105	120
43	正丙苯	91	120
44	1-乙基-2-甲基苯	105	120
45	1-乙基-3-甲基苯	105	120
46	1,3,5-三甲苯	105	120
47	对乙基甲苯	105	120
48	癸烷	57	76 85 142
49	1,2,4-三甲苯	105	120
50	1,2,3-三甲苯	105	120
51	1,3-二乙基苯	119	105 134
52	对二乙苯	119	105 134
53	十一烷	57	71 156
54	正十二烷	57	57 71 120

备注：GC-MS 法无法测试原 PAMS 中的乙烯、乙炔、乙烷，上述 3 种物质可采用 GC-FID 法测试，可参考 EPA/600-R-98/161。

附表 B.3 TO-15 目标化合物保留时间及定量离子

序号	目标化合物名称	定量离子	辅助定量离子
1	丙烯	41	42 39
2	二氟二氯甲烷	85	87 101
3	一氯甲烷	50	52
4	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	135	85 137
5	氯乙烯	62	64 43
6	丁二烯	54	53 39
7	一溴甲烷	84	96 93 91
8	氯乙烷	64	66 49
9	一氟三氯甲烷	101	103 105
10	丙烯醛	56	55
11	丙酮	43	58
12	1,1-二氯乙烯	96	98 61
13	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	101	151 85
14	二硫化碳	76	78 77
15	二氯甲烷	84	86 49
16	异丙醇	45	43
17	顺 1,2-二氯乙烯	96	98 61
18	2-甲氧基-甲基丙烷	73	57 41
19	亚乙基二氯	63	65
20	乙酸乙烯酯	43	86
21	正己烷	57	41 86

序号	目标化合物名称	定量离子	辅助定量离子
22	2-丁酮	43	72
23	反 1,2-二氯乙烯	96	98 61
24	乙酸乙酯	43	61 45
25	氯仿	83	85 47
26	四氢呋喃	72	71 42 41
27	1,1,1-三氯乙烷	97	61 117
28	1,2-二氯乙烷	62	64 49
29	四氯化碳	117	119 121
30	环己烷	56	69 84
31	苯	78	77 52
32	正庚烷	71	57 43
33	三氯乙烯	132	130 95 60
34	1,2-二氯丙烷	63	76 41
35	甲基丙烯酸甲酯	69	41 39 100
36	1,4-二恶烷	88	58
37	一溴二氯甲烷	83	129 47
38	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	75	110 39
39	4-甲基-2-戊酮	58	43 85 100
40	反式-1,3-二氯-1-丙烯	75	110 39
41	甲苯	91	92
42	1,1,2-三氯乙烷	97	83 61
43	2-己酮	58	43
44	二溴一氯甲烷	129	127 131
45	四氯乙烯	166	131 94
46	1,2-二溴乙烷	107	109
47	氯苯	112	77
48	乙苯	91	106
49	间二甲苯	91	106
50	对二甲苯	91	106
51	苯乙烯	104	78
52	邻二甲苯	91	106
53	三溴甲烷	173	171 175
54	四氯乙烷	83	84 131 94
55	1,3,5-三甲苯	105	120
56	4-乙基甲苯	105	120
57	1,2,4-三甲苯	105	120
58	1,3-二氯苯	146	111 75
59	氯代甲苯	91	126
60	对二氯苯	146	111 75
61	邻二氯苯	146	111 75
62	1,2,4-三氯苯	182	145
63	萘	128	
64	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	225	190 118 260

附 2

挥发性有机物手工分析质量保证与质量控制要求

为了保证实验数据的准确性，VOCs 手工监测需遵守严格的质保质控体系要求，在全过程中实施严格的质量保证程序，以保证数据的有效性；实验记录应清晰、完整，保证报告数据的可追溯性。

一、罐采样测定 VOCs 的质量保证与质量控制要求

（一）实验室一般性要求

VOCs 分析实验室原则上应与使用有机溶剂的实验室进行隔离，以保证实验室溶剂如二氯甲烷、正己烷和丙酮等的干扰降至最低。

VOCs 分析实验室应保证通风良好，室内具有制冷设施，以保证实验室内温度控制在合理范围内，保证 GC-MS 等仪器设备的正常运行和液氮罐的安全存放。

（二）采样罐的相关质控要求

1. 罐清洗要求

应使用加湿的零空气作为清洗气体。清洗完毕后，将采样罐抽至真空（ < 10 Pa），并记录采样罐的清洗时间，备用。一般清洗好的采样罐可于室温下存放 20 天，可保持良好的真空度。若清洗完毕后长时间未使用，使用前须测定罐内真空度，若真空度大于 50 mtorr，应重新抽至真空后，方可进行样品采集。

环境样品和污染源样品的采样罐应分开使用，不要混用。若条件允许，可按照采样点位使用固定的采样罐。

每清洗 20 只采样罐要随机选择 1-2 个进行清洗空白检验，确定采样罐是否清洗清洁。具体方法为：空白采样罐充入高纯 N_2 或零空气（应为清罐仪所用清洗气源），按照与样品同样的分析流程进行测试，各种目标化合物检出浓度应低于方法检出限。

2. 罐气密性检验

应定期对采样罐的气密性进行检验，防止罐阀门或接口处真空泄漏。可采用加压或抽真空方式进行。将罐内充入气体至 30psi，或是抽真空至 50mtorr，关闭阀门后放置 24 小时后检验，罐内压降不应超过 2psi，罐内真空度与原真空度差值不应高于 20mtorr。

（三）标气配制的质控要求

应定期对稀释仪的质量流量计进行校准。标准气体配制应对标气名称、稀释气类型、使用通道编号、标气流量、稀释气流量、稀释倍数、配制的标气最终浓度、罐压、配气人、标气稀释气更换时间等信息进行详细记录并存档。

(四) 样品采集和制备过程的质控要求

1. 样品采集

进行恒流采样时，样品采集前后，应记录采样罐的压力，若采样结束后的罐压力已经恢复至常压，应重新调节限流器，使采样流量变小，以保证在设定时间内恒流采样。

2. 质控样的采集

全程序空白样品：将高纯氮气注入预先清洗好并抽至真空的采样罐带至采样现场，与同批次采集样品后的采样罐一起送回实验室分析。全程序空白样品每月测定一次。全程序空白样品用于评价采样、运输和分析等全过程的干扰情况。

现场平行样：在同一采样地点，选用相同容积的采样罐，设定相同流速和采集时间，采集两罐样品，与同批次采集样品后的采样罐一起送回实验室分析。加密监测期间每批次采 1 个平行样，常规监测期间，每月加采 1 个平行样。

(五) 分析过程的质控要求

为保证分析数据的可靠，要求在分析过程中实施严格的质量保证程序。质量保证包括：保证质量控制贯穿于实验全过程；实验记录清晰、完整，保证报告数据的可溯源。在以下几个方面对分析过程实行质量控制。

1. MSD 调谐及 BFB 评价

在开始系统分析之前，应采用 BFB 方式对质谱进行调谐。仔细检查调谐报告，对轮廓图中峰形、同位素峰分离情况、EM 电压及质谱图中峰数目、基峰的绝对丰度、水和空气峰相对于质核比 (m/z) 为 69 的离子的比例，以及质量分配、相对丰度和同位素比等评价指标进行核查。

调谐完成后，应分析一个 BFB 标样，对调谐结果进行评价，BFB 样品质谱图中主要离子及其丰度应满足 HJ759 标准中的 BFB 评价要求。如果不能达到上述要求，则说明仪器存在问题，应根据具体超出范围的参数判断仪器存在的问题，并需通过检漏、更换载气或清洗离子源等方式予以解决。

2. 空气水检查

每次分析样品前，应进行空气水检查，水、氮气和氧气的相对丰度应小于

10%，否则应对仪器系统进行检漏。

3. 系统空白分析

系统空白包括仪器空白和进样系统空白。系统空白的测定通过零进样（进样量设为 0）作为样品进行分析，以检查仪器系统内部是否有吸附或污染状况。系统空白实验应该在开机平衡后正式分析样品之前、每分析 10 个样品之后或是分析了高浓度样品之后进行。

4. 校准曲线

根据仪器状态和分析过程的具体情况，应定期建立标准工作曲线对仪器进行标定，选取标准的浓度范围应尽量包括样品中待测化合物的浓度。如对仪器进行了维护（清洗离子源或是更换色谱柱等），必须对系统进行重新校准。

绘制校准曲线时，应至少使用两个浓度的标准气体，通过改变进样体积的方式绘制校准曲线，校准曲线至少需要 5 个浓度点，且目标物相对响应因子的相对标准偏差（RSD）应小于 30.0%，否则应查找原因并重新绘制标准曲线。

5. 仪器稳定性检验-日校准

每天在样品分析前选择工作曲线中间浓度的混合标气进行测定，即日校准。每 24h 分析一次校准曲线中间浓度点或者次高点。其测定结果与初始浓度值相对偏差应小于等于 30.0%，否则应查找原因或重新绘制标准曲线。

应积累长期的日校准数据，计算并记录主要物种的响应因子和相对响应因子，再与工作曲线中相应参数比较，当相对响应因子的偏差超过 20.0% 时，需重新建立校正曲线。

6. 内标物

GC-MS 分析方法中采用内标化合物来校正仪器或其他实验条件的变化给定量结果带来的影响，样品中内标物的保留时间与当天连续校准或者最近绘制的校准曲线中内标保留时间偏差应不超过 20s，定量离子峰面积变化应在 60% ~ 140% 之间，否则应重新对质谱进行调谐。

新稀释配制好的内标气体，应单独对其进行分析，各内标物种的响应与近期分析的记录值差别应不超过 10.0%，相差较大要重新配制。

7. 实验室平行

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个平行样。平行样中目标物的相对偏差应小于 30.0%，否则查找原因并重新分析。

（六）数据分析

1. 核查前处理质控报告

样品分析完毕，核查前处理设备的质控报告，重点核查进样体积、流速和各气体冷凝浓缩仪中各冷阱实际温度，若进样体积小于设定体积，数据分析时应予修正，并查找原因。

2. 数据的定性定量分析

以全扫描方式进行测定采集数据，以样品中目标物的相对保留时间、辅助定性离子和定量离子间的丰度比与标准中目标物对比来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与校准系列中该化合物的平均相对保留时间的偏差应在 $\pm 6.0\%$ 以内。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比与标准系列目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比的相对偏差控制在 $\pm 30.0\%$ 以内。

（七）实验记录

分析过程应有完整、清晰可追溯的纸版和电子版记录。记录中应包括项目名称、分析日期、样品名称类型、样品号、样品进样量、内标进样量、分析方法名称、分析人、仪器状况等信息。

二、管采样测定 VOCs 的质量保证与质量控制要求

使用立体选择性增强的 C18 柱（4.6*150mm，3 μ m）或其他等效色谱柱，在以乙腈四氢呋喃混合溶剂作为有机相，以纯水作为另相的二元梯度洗脱条件下，可有效解决 HJ683-2014 中丙烯醛和丙酮在色谱柱出峰无法分开的问题。

采样管在采样过程中要确保没有穿透，穿透容量控制参照 HJ683-2014 执行。

实验室空白：每一批采样管至少抽取 5% 进行空白值检验，空白值应满足以下要求：甲醛 $<0.15 \mu\text{g}/\text{管}$ ；乙醛 $<0.10 \mu\text{g}/\text{管}$ ；丙酮 $<0.30 \mu\text{g}/\text{管}$ 。采样罐采样以清洁采样罐注入高纯氮气作为实验室空白，每批样品分析前必须进行实验室空白测试。各目标物浓度测定值应小于方法检出限。

平行样：每批样品至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应小于 25.0%。

采样流量：采样期间应不时地观察采样器流量是否稳定。如果采样结束时的流量与开始时流量相差超过 15%，此次样品作废，应重新采样。

附 3

挥发性有机物自动监测质量保证与质量控制要求

一、 色谱质控要求

每周开展全部目标化合物的保留时间检查，确保每个目标化合物定性正确；

每周开展 VOCs 空白检查，每个目标化合物空白响应应小于 0.2ppbv，所有目标化合物空白总响应应小于 2ppbv；

每日开展 VOCs 空白及标点检查，如 20%物种标点浓度偏差大于 20.0%，需重新建立标准曲线（至少五点），标准曲线的相关系数应满足 $R \geq 0.990$ ；每个目标化合物空白响应应小于 0.2ppbv，所有目标化合物空白总响应应小于 2ppbv；

每周开展高浓度残留检查，通 20ppbv 标准物质，立即采集零气，采集 1 个循环的零气后，要求每个目标化合物响应 $< 0.4\text{ppbv}$ ；

每周开展采样流量检查，采样流量（或体积）与设定值误差超过 $\pm 10.0\%$ 时，要检查气路，对流量（体积）进行校正；

每月应开展多点线性检查，标准曲线的相关系数应满足 $R \geq 0.990$ 。

二、 质谱质控要求

质谱调谐，更换色谱柱、改变分析条件、更换灯丝、清洗离子源后要重新进行质谱调谐；内标响应距标定时下降了 20% 时需重新进行标定并进行调谐；

每日开展外标样的定量结果检查，定量结果中 30% 以上目标物相对误差大于 20.0% 时需对仪器进行标定；

每周开展 VOCs 空白检查，每个目标化合物空白响应应小于 0.2ppbv，所有目标化合物空白总响应应小于 2ppbv；

每月开展高浓度残留检查，通 20ppbv 标准物质，立即采集零气，采集 1 个循环的零气后，要求每个目标化合物响应 $< 0.4\text{ppbv}$ ；

每月开展流量检查，采样流量（或体积）与设定值误差超过 $\pm 10.0\%$ 时，要检查气路，对流量（体积）进行校正；

每月应开展多点线性检查，最小二乘法制备校准曲线的相关系数 R 应 ≥ 0.990 ；用相对响应因子进行校准的，相对响应因子的 $RSD \leq 30.0\%$ 。

附 4

挥发性有机物监测结果报送表

点位:

监测月份:

分析测试单位:

单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

序号	名称	CAS	采样时间			
			180401-0:00-3:00
1	乙烯	74-85-1				
2	乙炔	74-86-2				
3	乙烷	74-84-0				
4	丙烯	115-07-1				
5	丙烷	74-98-6				
6	异丁烷	75-28-5				
7	正丁烯	106-98-9				
8	正丁烷	106-97-8				
9	顺-2-丁烯	590-18-1				
10	反-2-丁烯	624-64-6				
11	异戊烷	78-78-4				
12	1-戊烯	109-67-1				
13	正戊烷	109-66-0				
14	反-2-戊烯	646-04-8				
15	2-甲基-1,3-丁二烯	78-79-5				
16	顺-2-戊烯	627-20-3				
17	2,2-二甲基丁烷	75-83-2				
18	环戊烷	287-92-3				
19	2,3-二甲基丁烷	79-29-8				
20	2-甲基戊烷	107-83-5				
21	3-甲基戊烷	96-14-0				
22	1-己烯	592-41-6				
23	正己烷	110-54-3				
24	2,4-二甲基戊烷	108-08-7				
25	甲基环戊烷	96-37-7				
26	苯	71-43-2				
27	环己烷	110-82-7				
28	2-甲基己烷	591-76-4				
29	2,3-二甲基戊烷	565-59-3				
30	3-甲基己烷	589-34-4				
31	2,2,4-三甲基戊烷	540-84-1				
32	正庚烷	142-82-5				

序号	名称	CAS	采样时间			
			180401-0:00-3:00
33	甲基环己烷	108-87-2				
34	2,3,4-三甲基戊烷	565-75-3				
35	2-甲基庚烷	592-27-8				
36	甲苯	108-88-3				
37	3-甲基庚烷	589-81-1				
38	正辛烷	111-65-9				
39	乙苯	100-41-4				
40	间、对-二甲苯	106-42-3/ 108-38-3				
41	正壬烷	111-84-2				
42	苯乙烯	100-42-5				
43	邻二甲苯	95-47-6				
44	异丙苯	98-82-8				
45	正丙苯	103-65-1				
46	1-乙基-2-甲基苯	611-14-3				
47	1-乙基-3-甲基苯	620-14-4				
48	1,3,5-三甲苯	108-67-8				
49	对乙基甲苯	622-96-8				
50	癸烷	124-18-5				
51	1,2,4-三甲苯	95-63-6				
52	1,2,3-三甲苯	526-73-8				
53	1,3-二乙基苯	141-93-5				
54	对二乙苯	105-05-5				
55	十一烷	1120-21-4				
56	十二烷	112-40-3				
57	甲醛	50-00-0				
58	乙醛	75-07-0				
59	丙烯醛	107-02-8				
60	丙酮	67-64-1				
61	丙醛	123-38-6				
62	丁烯醛	123-73-9				
63	甲基丙烯醛	78-85-3				
64	2-丁酮	78-93-3				
65	正丁醛	123-72-8				
66	苯甲醛	100-52-7				
67	戊醛	110-62-3				

序号	名称	CAS	采样时间			
			180401-0:00-3:00
68	间甲基苯甲醛	620-23-5				
69	己醛	66-25-1				
70	二氟二氯甲烷	75-71-8				
71	一氯甲烷	74-87-3				
72	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	76-14-2				
73	氯乙烯	75-01-4				
74	丁二烯	106-99-0				
75	一溴甲烷	74-83-9				
76	氯乙烷	75-00-3				
77	一氟三氯甲烷	75-69-4				
78	1,1-二氯乙烯	75-35-4				
79	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	76-13-1				
80	二硫化碳	75-15-0				
81	二氯甲烷	75-09-2				
82	异丙醇	67-63-0				
83	顺 1,2-二氯乙烯	156-59-2				
84	甲基叔丁基醚	1634-04-4				
85	1,1-二氯乙烷	75-34-3				
86	乙酸乙烯酯	108-05-4				
87	反 1,2-二氯乙烯	156-60-5				
88	乙酸乙酯	141-78-6				
89	三氯甲烷	67-66-3				
90	四氢呋喃	109-99-9				
91	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6				
92	1,2-二氯乙烷	107-06-2				
93	四氯化碳	56-23-5				
94	三氯乙烯	79-01-6				
95	1,2-二氯丙烷	78-87-5				
96	甲基丙烯酸甲酯	80-62-6				
97	1,4-二氧六环	123-91-1				
98	一溴二氯甲烷	75-27-4				
99	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	10061-01-5				
100	4-甲基-2-戊酮	108-10-1				
101	反式-1,3-二氯-1-丙烯	10061-02-6				
102	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5				

序号	名称	CAS	采样时间			
			180401-0:00-3:00
103	2-己酮	591-78-6				
104	二溴一氯甲烷	124-48-1				
105	四氯乙烯	127-18-4				
106	1,2-二溴乙烷	106-93-4				
107	氯苯	108-90-7				
108	三溴甲烷	75-25-2				
109	四氯乙烷	79-34-5				
110	1,3-二氯苯	541-73-1				
111	氯代甲苯	100-44-7				
112	对二氯苯	106-46-7				
113	邻二氯苯	95-50-1				
114	1,2,4-三氯苯	120-82-1				
115	萘	91-20-3				
116	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	87-68-3				

备注：（1）间-二甲苯、对-二甲苯两种物质的监测结果以两者浓度总和计。（2）表中一个时间点的结果为一列值，采样时间书写格式为“年份后两位月日-采样开始-结束时间”，如2018年4月1日，0点至3点采集样品的浓度结果名称对应为“180401-0:00-3:00”。表格中监测结果为审核后数据。