

《环境空气和废气挥发性有机物便携式气相色谱仪技术
要求及检测方法（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气和废气挥发性有机物便携式气相色谱仪技术要求及检测
方法》标准编制组

二〇二五年四月

项目名称：环境空气和废气挥发性有机物便携式气相色谱仪技术要求
及检测方法

项目统一编号：2015-16-2

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：梁宵、王强、周刚、迟颖、左航、范蕴非、邓宝卿、
赵欣、唐帅、赵金宝

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	3
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	5
2.3	现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题	6
3	国内外相关分析方法研究	8
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究	8
3.2	国内相关分析方法研究	14
3.3	国内外仪器现状	18
3.4	本方法和国内外方法关系	21
4	标准制修订的基本原则和技术路线	21
4.1	标准制修订的基本原则	21
4.2	标准制修订的适用范围和主要技术内容	21
4.3	标准制修订的技术路线	22
5	方法研究报告	24
5.1	适用范围	24
5.2	规范性引用文件	24
5.3	术语和定义	24
5.4	通用技术要求	24
5.5	实验室检测技术要求及检测方法	26
5.6	检测流程	34
5.7	质量保证	34
6	方法验证	34
6.1	方法验证方案	34
6.2	方法验证过程	35
7	标准实施建议	35
8	与开题报告差异	35
9	参考文献	36
	附件一 方法验证报告	38

《环境空气和废气挥发性有机物便携式气相色谱仪技术要求及检测方法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329 号）有关要求，原环境保护部下达了编制“便携式 VOCs 监测仪技术要求和检测方法”的项目计划，项目编号为 2015-16，中国环境监测总站承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组

2015 年 4 月，按照任务书的要求，召集各参加单位，成立了标准编制组，制定了详细的标准编制计划与任务分工。

（2）查询国内外相关资料，编写标准草案和开题报告

2015 年 5 月～2017 年 6 月，根据原国家环境保护总局《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006 年 41 号公告）^[1]、《环境保护产品技术要求制订技术导则》（HJ 2521-2012）^[2]和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）^[3]的相关规定，查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对比了国内外有关商品仪器宣传材料介绍的技术指标，分析了现有标准规定的技术指标和检测方法，了解了国外认证机构认证类似产品的结果，拟定了实验研究方案。经初步的讨论、分析、比较，确定了标准制订的原则和技术路线，形成了本标准的开题报告和标准草案以及相关技术指标验证测试初步方案。

（3）开题论证，确定标准制订的技术路线

2017 年 9 月 13 日，由原环境保护部环境监测司在北京组织召开了本标准的开题论证会，专家组通过质询、讨论，听取了标准编制组所作的标准开题报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：一、标准编制组提供的材料齐全，内容详实完整，格式规范；二、标准编制组对国内外相关标准及文献进行了充分调研；三、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线合理可行。专家组通过该标准的开题论证。提出了以下具体修改意见和建议：1、验证实验时要充分考虑国产相关仪器的性能指标；2、在验证实验中进一步确定性能指标和检测方法的可行性；3、本标准分为 3 个子标准，3 个子标准名称分别为“环境空气和废气便携式 VOCs 监测仪技术要求和检测方法非甲烷总烃监测仪”“环境空气和废气便携式 VOCs 监测仪技术要求和检测方法气相色谱监测仪”“环境空气和废气便携式 VOCs 监测仪技术要求和检测方法傅里叶红外监测仪”。

（4）开展实验研究工作，组织方法验证

标准编制组根据开题论证会确定的技术方案、论证意见和验证测试方案，选取了目前国内使用比较广泛的仪器开展性能指标的实验室验证测试研究工作。对仪器各项技术参数和条

件进行优化，确定具体的技术内容等特性指标，在此基础上完善了标准征求意见稿初稿，并汇总实验数据，完成标准编制说明及方法验证报告。

（5）召开技术研讨会，进一步完善标准文本

2018年1月17日，中国环境监测总站在北京组织召开了《环境空气和废气便携式 VOCs 监测仪技术要求和检测方法气相色谱监测仪》（征求意见稿）研讨会，参加会议的有相关专家和相关仪器生产企业。专家组听取了标准编制组关于标准的主要技术内容、编制工作过程、指标验证结果分析的汇报，经质询、讨论，形成如下意见：一、标准编制技术路线合理，国内外标准调研充分，资料详实；二、标准编制组进行了系统性的实验室、现场测试及比对等实验研究，取得了大量的可靠数据，为技术指标的确定提供了科学依据；三、标准设置的技术指标合理，检测方法科学规范。建议：一、依据仪器的技术性能特点和管理需求，依次推进环境空气和废气便携式非甲烷总烃监测仪、环境空气和废气便携式挥发性有机物监测仪标准的制订；二、进一步完善标准文本及编制说明。标准编制组根据专家意见对标准文本和编制说明进行进一步完善。

（6）召开站内预审会，对标准文本进行技术审核

2018年2月6日，中国环境监测总站在北京组织召开了《环境空气和废气便携式 VOCs 监测仪技术要求和检测方法气相色谱监测仪》征求意见稿预审会，专家组听取了标准编制组关于标准的主要技术内容、编制工作过程、指标验证结果分析的汇报，经质询、讨论，形成如下意见：一、标准编制组提供的资料齐全，数据详实，内容完整；二、国内外标准调研充分，技术路线较合理，方法科学。建议：1、进一步梳理环境质量和污染源相关标准及现有仪器设备的性能指标；2、进一步明确仪器检测技术指标，细化验证方案；3、规范标准文本及编制说明文字表述。标准编制组根据预审会意见进一步修改标准文本。

（7）再次召开站内预审会，完善标准文本

2019年8月12日，中国环境监测总站在北京组织召开《环境空气和废气便携式 VOCs 监测仪技术要求及检测方法气相色谱监测仪》征求意见稿预审会，专家组听取了标准编制组关于标准主要技术内容等工作的汇报，同意标准上报生态环境监测司。

（8）召开征求意见稿技术审查会，对标准文本进行技术审核

2020年5月14日，生态环境监测司在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会，专家组听取了标准编制组所作的标准内容汇报，经质询、讨论，形成以下审查意见：一、标准编制组提供的材料齐全、内容完整；二、制定的标准具有科学性、适用性和可操作性。专家组通过该标准征求意见稿技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：1、建议将标准名称改为《环境空气和废气 挥发性有机物组分监测仪技术要求及检测方法便携式气相色谱仪》；2、建议加强与 HJ 759 等相关标准制修订的衔接；3、建议进一步明确色谱检测器的适用范围，明确标准适用于挥发性有机物具体组分的监测；4、按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）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。标准编制组根据技术审查会意见以及监测司对标准规范性的要求进一步修改标准文本，参考现行生态环境监测仪器及系统技术要求类标准名称命名体例及相关分析仪器术语标准，调整本标准名称《环境空气和废气挥发性有机物便携式气相色谱仪技术要求及检测方法》并上报生态环境监测司。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 监测对象（污染物项目）的环境危害

挥发性有机化合物（volatile organic compounds, VOCs）是指在常温常压下，具有高蒸气压、易挥发的有机化学物质总称，主要包括脂肪族和芳香族的各种烷烃、烯烃、含氧烃和卤代烃等，如苯、甲苯、二氯甲烷、甲醛和乙酸乙酯等^[4]。VOCs 一般具有较强的刺激性和毒性，部分具有致畸、致癌、致突变作用，相当一部分有恶臭、易燃易爆等特性。VOCs 中有些光化学活性很强，是臭氧和二次有机气溶胶的重要前体物，卤代烃类 VOCs 可破坏臭氧层，引起温室效应等全球性环境问题，工业、生活排放的大量 VOCs 对人体和生物健康、生态环境都产生了极大的影响。

（1）危害环境。

①在阳光和热的作用下参与氧化氮反应形成臭氧，导致空气质量变差，并且是夏季光化学烟雾、城市灰霾的主要成分；

②VOCs 是形成细粒子（PM_{2.5}）和臭氧的重要前体物质，大气中 VOCs 在 PM_{2.5} 中的比重占 20%~40%左右，还有部分 PM_{2.5} 由 VOCs 转化而来；

③VOCs 大多为温室效应气体，可导致全球范围内的升温。

（2）危害健康。

①刺激性&毒性

VOCs 超过一定浓度时，会刺激人的眼睛和呼吸道，使皮肤过敏、咽痛与乏力；VOCs 很容易通过血液-大脑的障碍，损害中枢神经；VOCs 伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统。

②致癌性、致畸作用和生殖系统毒性

（3）常见毒性 VOCs 的具体危害见表 1。

表 1 常见毒性 VOCs 的具体危害

VOCs 名称	健康危害	备注	环境危害
苯	损害神经系统和造血组织，引起血液中白血球、血小板数量减少，长期接触可致白血病；2007 年我国确认为 1 类致癌物	皮 ^a 、G1 ^b	有危害，对水体可致污染
苯胺	对血液和神经的毒性非常强烈，引起高铁血红蛋白血症、溶血性贫血和肝、肾损害	皮	有危害，对水体可致污染
苯乙烯	对眼和上呼吸道粘膜有刺激和麻醉作用	皮、G2B ^c	对水体、土壤和大气可致污染
丙烯腈	对呼吸中枢有直接麻醉作用	皮、G2B	严重危害、对水体可造成危害
二甲苯（全部异构体）	中等毒性，对眼和呼吸道有刺激，高浓度对中枢神经有麻醉作用	皮	挥发到大气中被光解，持久地存在于饮水中
二甲基甲酰胺	对皮肤、黏膜有刺激性，进入人体后可损伤中枢神经系统和肝、肾、胃等重要脏器	皮	对环境可有危害，对水体应予以特别注意

VOCs 名称	健康危害	备注	环境危害
二硫化碳	损害神经系统、心脏血管及生殖系统，如巴金森氏症、动脉硬化及冠状动脉心脏病，造成男性精子减少及异常，女性生理周期紊乱，或导致流产或早产	皮	
环氧乙烷	中枢神经抑制剂、刺激剂和原浆毒物，1 类致癌物	G1	有危害
甲苯	对皮肤黏膜有刺激性，麻醉中枢神经系统，长期接触可发生神经衰弱综合征、肝肿大、月经异常等	皮	严重危害，对空气、水环境及水源可致污染
甲醛	损害呼吸道及内脏，2006 年被确认为 1 类致癌物	皮、G1	环境空气污染、土壤污染，可致地下水污染
氯苯	对中枢神经系统有抑制和麻醉作用，重者引起中毒性肝炎，个别可发生肾脏损害		有严重危害，对水体、土壤和大气可致污染
氯乙烯	损害中枢系统和肝，严重重度昏迷、抽搐甚至死亡，慢性中毒为神经衰弱综合征，肝肿大，肝功能异常，消化功能障碍及肢端溶骨症，为致癌物，致肝血管肉瘤	G1	参与光化学烟雾反应，被空气中氧所氧化成氯甲醚、甲醛及少量苯乙醇
硝基苯	吸入、摄入及皮肤接触均可引起中毒，中毒典型症状是气短、眩晕、恶心、昏厥，最后因呼吸衰竭死亡	皮，G2B	在水中极稳定，造成水污染会持续相当长时间
乙苯	对皮肤、黏膜有较强的刺激性，高浓度有麻醉作用，可有肝损害	皮，G2B	有危害，在地表水体中挥发后参与光化学烟雾反应
^a 皮：指因皮肤、黏膜和眼睛直接接触蒸气、液体和固体，通过完整的皮肤吸收引起的全身效应； ^b G1：指国际癌症组织（IARC）确认为致癌物； ^c G2B：指为可疑人类致癌物。			

（4）常见毒性 VOCs 的容许浓度见表 2。

表 2 常见毒性 VOCs 的容许浓度

VOCs 名称	中国职业接触限值 ^a		美国标准 ^b	
	时间加权平均容许浓度（PC-TWA）	短时间接触容许浓度（PC-STEL）	时间加权平均容许浓度（PC-TWA）	短时间接触容许浓度（PC-STEL）
	mg/m ³ （μmol/mol）	mg/m ³ （μmol/mol）	μmol/mol	μmol/mol
苯	6（1.85）	10（3.08）	0.5	2.5
苯胺	3（0.77）	7.5（1.94）	5	
苯乙烯	50（11.54）	100（23.08）	100	
丙烯腈	1（0.422）	2（0.844）	2	

VOCs 名称	中国职业接触限值 ^a		美国标准 ^b	
	时间加权平均容许浓度 (PC-TWA)	短时间接触容许浓度 (PC-STEL)	时间加权平均容许浓度 (PC-TWA)	短时间接触容许浓度 (PC-STEL)
	mg/m ³ (μmol/mol)	mg/m ³ (μmol/mol)	μmol/mol	μmol/mol
二甲苯	50 (11.32)	100 (22.64)	100	
二甲基甲酰胺	20 (6.129)		10	
二硫化碳	5 (1.58)	10 (3.16)	20	
环氧乙烷	2 (1.017)		1	
甲苯	50 (12.155)	100 (24.3)	200	
联苯	1.5 (0.23)		0.2	
氯苯	50 (10.68)		75	
氯乙烯	10 (3.584)	25 (8.966)		1
硝基苯	2 (0.39)	5 (0.98)	1	
乙苯	100 (22.64)	150 (33.96)	100	125
甲苯二异氰酸酯	0.1 (0.013)	0.2 (0.026)	2.5 (直接致害浓度, immediately dangerous to life and healthy, IDLH)	

^a 中国职业接触限值悉依《工作场所有害因素职业接触限值—化学有害因素》(GBZ2.1-2007);

^b 美国标准悉依 NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health, 职业安全健康研究所) 或 OSHA (Occupational Safety and Health Administration, 美国职业安全与健康管理局) 标准。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

美国的《清洁空气法案》于 1971 年开始限制 VOCs 的排放。在 1990 年的《清洁空气法案修正案》中, 规定了 189 种有毒空气污染物, 其中绝大多数是 VOCs。目前美国的 VOCs 有两大监测网络: 光化学评价监测网 (Photochemical Assessment Monitoring Stations, PAMS) 和空气毒物趋势监测网 (National Air Toxics Trends Stations, NATTS)。我国在 2012 年新的《环境空气质量标准》中也增加了臭氧和 PM_{2.5} 的 8 小时浓度限值监测指标。VOCs 是 PM_{2.5} 的重要前体物, 也是 O₃ 的决定性前体物, 它在我国城市与区域大气复合性污染形成过程中起着重要的作用。VOCs 所表现出的毒性、致癌性和恶臭, 直接危害人体健康。

由于对大气臭氧二次有机气溶胶的重要作用, 及其健康效应风险, 挥发性有机物的控制逐渐提上日程。2010 年国务院转发的《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》中, 首次正式将 VOCs 列为继 SO₂、NO₂ 和 PM₁₀ 之后拟重点防控的大气污染

物。2012 年底出台的我国首部综合性大气污染防治规划《重点区域大气污染防治“十二五”规划》中，首次明确提出要控制挥发性有机污染物。2013 年《大气污染防治行动计划》（即“大气十条”）进一步在石化、有机化工、表面涂装、包装印刷等重点行业实施 VOCs 综合整治，在石化行业开展“泄漏检测与修复”改造，在全社会推广使用水性涂料、低挥发性有机涂料。2014 年原环境保护部等六部委发布《大气污染防治行动计划实施情况考核办法（试行）实施细则》，明确了全国大气 VOCs 控制的进度，VOCs 监测工作也正式开启。2014 年 12 月原环境保护部出台的《石化行业挥发性有机物综合整治方案》明确了石化行业的挥发性有机物治理工作率先开展，并且制定明确的时间表。2015 年 6 月财政部等发布的《挥发性有机物排污收费试点办法》，开始试点启动对石油化工、包装印刷行业进行排污收费。2016 年 1 月《大气污染防治法》（新修订）首次将 VOCs 纳入监管，使 VOCs 治理有法可依。“十三五”期间国务院发布《国家环境保护“十三五”规划》，明确 VOCs 总量下降 10% 以上。2017 年环保部等六部委联合发布《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》，确定 VOCs 控制重点，建立与排放作业指导书相适应的 VOCs 监测分析方法标准、监测仪器技术要求，加快制定固定污染源废气 VOCs 自动监测系统、便携式监测仪技术要求及检测方法。2019 年生态环境部发布《重点行业挥发性有机物综合治理方案》，2020 年发布《2020 年挥发性有机物治理攻坚方案》，以确保完成“十三五”环境空气质量改善目标任务，有效降低 O₃ 污染为核心，提出了以源头替代，强化无组织排放控制，提升治污设施“三率”等工作思路，同时提出完善监测监控体系，加强污染源 VOCs 监测，实施精细化管控。“十四五”期间，2021 年生态环境部发布《关于加快解决当前挥发性有机物治理突出问题的通知》，强化 PM_{2.5} 和 O₃ 协同控制。

针对 VOCs 的排放管理需求，国家陆续出台了系列相关行业的 VOCs 排放标准，如表 3 所示。涉 VOCs 排放各行业排放标准中在 2019 年以前除了规定非甲烷总烃作为 VOCs 总量控制指标以外，主要关注了“三苯”的排放限值，即苯、甲苯、二甲苯。从 2019 年实施的《制药工业大气污染物排放标准》^[5]开始关注苯系物的排放控制，在三苯之外加入三甲苯、乙苯、苯乙烯，共 6 种苯及其有机化合物的总和，之后发布的铸造工业、印刷工业等排放标准基本沿袭这种控制形式。

表 3 我国现行 VOCs 相关大气污染排放标准

标准号	标准名称	列入标准的 VOCs 组分	排放限值	监测/采样频次	分析方法
GB 16297-1996	大气污染物综合排放标准	苯	17 mg/m ³	监督性监测，每小时不少于 1 次，取平均值	注明按照环保局规定执行
		甲苯	60 mg/m ³		
		二甲苯	90 mg/m ³		
		丙烯腈	26 mg/m ³		
		丙烯醛	20 mg/m ³		
		甲醇	220 mg/m ³		
		苯胺类	25 mg/m ³		
		氯苯类	85 mg/m ³		
		氯乙烯	65 mg/m ³		
		二硫化碳	1.5 kg/h		
		苯乙烯	6.5 kg/h		
GB 21902-2008	合成革与人造革工业污	苯	10 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范	气相色谱法
		甲苯	40 mg/m ³		

	染物排放标准	二甲苯	70 mg/m ³	的规定执行	
		VOCs	200 mg/m ³		
GB 27632-2011	橡胶制品工业污染物排放标准	甲苯、二甲苯合计	老 30 mg/m ³ 新 15 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	吸附热脱附气相色谱
GB 30484-2013	电池工业污染物排放标准	非甲烷总烃	80g/m ³ 老 50g/m ³ 新 2g/m ³ 厂界	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱法
GB 16171-2012	炼焦化学污染物排放标准	苯	6 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	吸附热脱附气相色谱
		酚类	80 mg/m ³		4-氨基安替比林分光光度法
		非甲烷总烃	80 mg/m ³		气相色谱法
GB 28665-2012	轧钢工业污染物排放标准	苯	老 10 mg/m ³ 新 8 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	吸附热脱附气相色谱
		甲苯	老 40 mg/m ³ 新 40 mg/m ³		
		二甲苯	老 70 mg/m ³ 新 40 mg/m ³		
		非甲烷总烃	老 100 mg/m ³ 新 80 mg/m ³		气相色谱法
GB 31570-2015	石油炼制工业污染物排放标准	苯	4 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	吸附热脱附气相色谱
		甲苯	15 mg/m ³		
		二甲苯	20 mg/m ³		
		非甲烷总烃	120 mg/m ³		气相色谱法
GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准	非甲烷总烃	120 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱法
		64 种特征污染物(根据原料、生产工艺等自行筛选)	苯 4 mg/m ³ , 甲苯 15 mg/m ³ , 二甲苯 20 mg/m ³		气相色谱法为主
GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准	非甲烷总烃	100 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱法
		按不同合成树脂类型规定了 28 种特征污染物	苯 4 mg/m ³ , 甲苯 15 mg/m ³		气相色谱法为主
GB 15581-2016	烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准	非甲烷总烃	50 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱法
		氯乙烯、二氯乙烷	10/ 5 mg/m ³		气相色谱-质谱法
GB 37823-2019	制药工业大气污染物排放标准	苯系物(苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯)	60 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱法/气相色谱-质谱法
		苯	4 mg/m ³		分光光度法/高效液相色谱法
		甲醛	5 mg/m ³		
GB 37824-2019	涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准	苯系物(苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯)	60 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱法/气相色谱-质谱法
		苯	1 mg/m ³		分光光度法/高效液相色谱法
		甲醛	5 mg/m ³		气相色谱法
		1,2-二氯乙烷	5 mg/m ³		
GB 39727-2020	农药制造工业大气污染物排放标准	苯	4 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱-质谱法
		苯系物(苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯)	60 mg/m ³		
GB 39726-2020	铸造工业大气污染物排	苯(表面涂装)	1 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱-质谱法
		苯系物(苯、甲苯、	60 mg/m ³		

	放标准	二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯)		规定执行	
GB 41616-2022	印刷工业大气污染物排放标准	苯	1 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱-质谱法
		苯系物(苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯)	15 mg/m ³		
GB 26453-2022	玻璃工业大气污染物排放标准	苯	1 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱-质谱法
		苯系物(苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯)	40 mg/m ³		
GB 41617-2022	矿物棉工业大气污染物排放标准	非甲烷总烃	80 mg/m ³	按国家有关污染源监测技术规范的规定执行	气相色谱法
		酚类	20 mg/m ³		分光光度法
		甲醛	5 mg/m ³		分光光度法/高效液相色谱法

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

从 20 世纪 70~80 年代开始,美国、欧洲、日本等国家相继开展了相应的工作,研究主要是围绕 VOCs 在大气化学过程中的作用、来源和对人体健康产生的影响等方面展开。随着研究的开展,研制开发了相应的测量分析方法和仪器,并随着研究的深入,监测技术也在不断地完善,更有一些时间分辨率高、灵敏度高的方法不断出现。大气 VOCs 的监测方法主要包括离线技术和在线技术,这些技术通常包括采样、预浓缩、分离和检测几个过程。空气中 VOCs 的采样方式可分为直接采样、有动力采样和被动式采样。样品预处理方法有溶剂解析法、固相微萃取法、低温预浓缩-热解析法等。分析 VOCs 的方法有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法以及最新发展的质子转移反应质谱法技术等。各种技术通过固定监测点长期观测和大规模的野外观测实验,对于大气中 VOCs 的化学反应机理、浓度水平和时空分布有了较深入的了解。并对大气中 VOCs 的来源、组成和在光化学反应中生成臭氧的能力进行了分析。

20 世纪 80 年代开始逐步形成了美国环境保护局(Environmental Protection Agency, EPA)针对环境空气中不同种类有毒有机物的监测推荐的 17 个标准(TO-1~TO-17)的方法体系,其中与挥发性有机物的采样和分析方法有关的有 10 个,如表 4 所示。这些方法针对环境空气中 VOCs 不同的目标化合物,采用了不同的样品采集方法(如吸附剂或不锈钢采样罐)和样品分析技术,如气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometer,GC-MS),气相色谱-氢火焰离子检测器(gas chromatography-flame ionization detector,GC-FID),气相色谱-电子捕获检测器(gas chromatography- micro-electron capture detector, GC-ECD),高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)等方法^[6-10]。

20 世纪 90 年代,美国在《清洁空气法案》中的环境空气质量监测法规修改条例中规定,各州或地方,在臭氧持续超过国家空气质量标准的地区联合开展关于 O₃ 及其前体物的更广泛的监测,因此 EPA 在 24 个城市地区建立了光化学评估监测站网络 PAMS。该项目以臭氧、氮氧化物(NO_x)、非甲烷总烃(non-methane hydrocarbons, NMHC)、部分含氧有机物和气象参数为监测目标建立相应的监测网络,建立空气质量的数据库,以获得对臭氧及其前体物

更全面的信息，分析环境空气质量变化的趋势，利用 PAMS 的数据对光化学模式性能进行改善和评估，制定臭氧控制的相关策略。EPA 根据监测的要求给出了技术指南，指南中对建立光化学评估站的要求、相应的监测指标的技术方法、质量控制体系等都给出了详细的规定。

EPA 在新污染源运行标准 (new source performance standards, NSPS, 40 CFR PART 60)^[11] 中，推出了相配套的固定源废气中 VOCs 监测方法标准，即 EPA Method18、25、25A、25B，分析结果均用有机碳 (total organic carbon, TOC) 以体积分数 $\mu\text{mol/molVc}$ 表示，如表 5 所示。

欧洲环境保护署为了更加规范的监测污染物的排放和环境浓度水平出台了一系列针对污染物测量的技术指导文件，如表 6 所示，其中 TGN M8 和 TGN M16 分别总结了环境大气中 VOCs 污染物浓度和工业排放 VOCs 的测量技术。

(1) 色谱/色谱质谱方法

美国 EPA 方法中测定环境空气中挥发性有机物的色谱方法有 TO-1、TO-2、TO-14、TO-15 和 TO-17。其中 TO-1 方法为 Tenax 吸附管/热脱附/GC-MS 法，其目标化合物为沸点在 80~200℃ 的非极性有机物，经过验证的有苯等 19 种 VOCs；TO-2 方法为碳分子筛/热脱附/GC-MS 法，其目标化合物为沸点在 -15℃~120℃ 的非极性、非活性有机物，经过验证的有氯乙烯等 11 种 VOCs；TO-14 方法为苏玛罐/冷冻预浓缩/气相色谱法 (gas chromatography, GC)，该方法不限检测器，质谱 (mass spectrometer, MS) 也可作为其中一种检测器，目标化合物为二氟二氯甲烷等 42 种 VOCs；TO-17 方法为固体吸附/热脱附/GC-MS 法，该方法不限吸附剂，不限目标化合物，由使用者根据需要测定的化合物选择合适的吸附剂进行测定，对吸附剂的选择及其使用作出了相应的指导，但 TO-17 方法重点推荐了 3 种常用的组合型吸附剂，并以 TO-14 的目标化合物为例给出了验证数据。ISO 16017 方法对 VOCs 的测定分为两部分，其中 ISO 16017-2 适用于车间空气等 VOCs 浓度较高的地方，采用固体吸附剂被动吸附/热脱附方法，ISO 16017-1 适用于环境空气等 VOCs 浓度较低的地方，采用固体吸附剂泵采样/热脱附方法，ISO 16017-1 的技术路线和 TO-17 方法基本一致，也是根据目标化合物的不同选择不同吸附剂进行采样、测定。

综上所述，环境空气中 VOCs 的测定基本上有两种方法：一种是固体吸附/热脱附，一种是苏玛罐采样/冷冻预浓缩。两种方法都是通过富集空气中低浓度的 VOCs，使其达到 GC 或 GC-MS 能定量检测的含量而对目标化合物进行测定。从原理上来讲，无论是采集样品的方便性还是富集的效果，都是苏玛罐采样/冷冻预浓缩方法更好。但是苏玛罐采样/冷冻预浓缩这套设备价格昂贵，且需要使用液氮，对某些地区来讲，无法使用该方法进行 VOCs 的测定。

表 4 美国环境空气 VOCs 标准主要监测方法

方法类别	方法	目标化合物
TO-1	Tenex 吸附剂 GC/MS 方法测定环境空气中的挥发性有机物	芳香烃、卤代烃、正庚烷、1-庚烯
TO-2	碳分子筛做吸附剂 GC/MS 方法测定环境空气中的挥发性有机物	芳香烃和卤代烃

方法类别	方法	目标化合物
TO-3	低温预浓缩技术 GC-FID 和 GC-ECD 方法测定环境空气中的挥发性有机物	芳香烃和卤代烃
TO-5	HPLC 方法测定环境空气中的醛类和酮类化合物	羰基化合物
TO-11A	吸附采样管采样 HPLC 方法测定环境空气中的甲醛	甲醛及其他 14 种羰基化合物
TO-12	低温冷凝-直接火焰离子化检测 (PDFID) 方法测定环境空气中的非甲烷有机化合物 (NMOC)	总非甲烷有机化合物 (NMOC)
TO-14	不锈钢采样罐采样 GC 法测定环境空气中的挥发性有机物	芳香烃和卤代烃
TO-15	不锈钢采样罐采样 GC-MS 法测定环境空气中的挥发性有机物	清洁空气法案中规定的 97 种有毒有害物质, 包括烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧、含硫和含氮 VOCs
TO-16	长光路开放式傅立叶变换红外光谱法监测大气气体	有毒有机物
TO-17	吸附采样管主动式采样热解析-GC-MS 方法测定环境空气中的挥发性有机物	同 TO-15

表 5 美国固定源废气中 VOCs 或 NMHC 的监测方法

方法号	分析及适用范围
Method 18	气相色谱法测定总气态有机排放物 (TGOC), 气袋采样、直接对接在线分析、稀释对接在线分析和吸附管采样, 通过 GC 分离后用 ECD、PID、FID 或其他检测器进行组分定性。遇不能确定色谱峰时, 推荐用 GC-MS 法加以鉴别, 主要应用于工业污染源排放 VOCs 种类鉴定和浓度测定
Method 25	总气态非甲烷有机排放物 (TGNMO) 的测定, 半连续自动非甲烷有机物分析器。适用于焚烧法处理有机废气的烟道气场合
Method 25A	总气态有机物 (TOC) 浓度测定的火焰离子化分析法, 由加热采样管、管路、玻璃纤维过滤器和 FIA 分析器构成现场再现分析, 直接连续测定总碳氢化合物浓度, 主要用于含烷烃、烯烃及芳香烃的气态有机物测定
Method 25B	总气态有机物 (TOC) 浓度的非色散红外分析法 (NDIR), 直接借口取样系统现场在线分析, 主要用于含烷烃的总气态有机物浓度的测定。

表 6 其他国家及地区 VOCs 标准主要监测方法

方法类别	方法	目标化合物
欧盟		
TGN M8	BSEN 4662 2005 泵采样, 吸附剂吸附, GC 分析 (part 3 内有在线气相色谱对苯系物等的监测标准)	苯系物类及 1,3-丁二烯等烃类化合物

	BSEN ISO 1607-1 2001	泵采样，吸附剂吸附，GC 分析	烃类，卤代烃，酯，乙二醇醚，酮，醇类
	BSEN ISO 1607-2 2003	扩散被动采样，收集在吸附剂上，然后热解析 GC 分析	烃类，卤代烃，酯，乙二醇醚，酮，醇类
	BSEN ISO 16017-1 2001	泵采样，收集在吸附剂上，然后热解析 GC 分析	卤代烃
TGN M16	工业废气排放 VOCs 测量		
EN12619-2013	利用 FID 测量固定源排放的气态或蒸汽态有机物，结果描述为总碳（TVOC）质量浓度		总碳氢
日本			
JIS B 7989:2008	利用 FID 测量固定源排气中 VOCs 的总量，自动在线监测		总碳氢

（2）便携仪器方法

国外尚无现行的便携式 VOCs 仪器性能的标准，现行便携式仪器性能指标主要针对测定 SO₂ 或 NO_x 仪器，具体指标如表 7 所示。

①美国联邦规则 40 CFR 部分 60 附录 A[Method 6C—Determination of Sulfur Dioxide Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure), U.S 40 CFR Part 60 Appendix A.;Method 7E—Determination of Nitrogen Oxides Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure), U.S 40 CFR Part 60 Appendix A^[12]]将测量固定源排放 SO₂ 和 NO_x 的仪器法，作为执行固定源排放污染物的监督性监测、检验连续排放监测系统 (CEMS) 性能等的参比方法，在方法中规定了仪器的技术指标，将紫外 (UV) 吸收法二氧化硫测量仪作为其他仪器（如：非分散红外、电化学等）性能的参比仪器（见 EPA 方法 6C 和美国环境技术认证中心 “Generic Verification Protocol for Portable Multi-gas Analyzers”，6.2 Reference Instruments “SO₂ reference measurements shall be performed based on EPA Method 6C using a commercially available UV monitor.”）。

②美国材料与实验学会 (ASTM) 在便携式气体分析仪的技术指标和要求中 (Specifications and Requirements for Portable Gas Analyzers, U.S ASTM D6522^[13])，对氮氧化物仪器的技术指标作出了规定。

③美国环境保护署发布了其他检测方法 13 (光学和电化学测量原理) (OTM 13) (Periodic Monitoring Test Method For Measuring Oxygen, Carbon Monoxide and Oxides of Nitrogen From Stationary Sources (Multi-gas Portable Optical Bench Instruments) ^[14])，方法适用于燃烧煤、天然气、丙烷、丁烷和蒸馏燃料油的排放源；有条件检测方法 030 (电化学测量原理) (CTM-030) (Determination of Nitrogen Oxides, Carbon Monoxide, and Oxygen Emissions from Natural Gas-Fired Engines, Boilers and Process Heaters Using Portable Analyzers.) ^[15]，方法适用于燃烧天然气的排放源；方法 034 (电化学测量原理) (CTM-034) (Determination of Oxygen, Carbon

Monoxide and Oxides of Nitrogen from Stationary Sources For Periodic Monitoring Portable Electrochemical Analyzer Procedure) [16], 方法适用于燃烧天然气、丙烷、丁烷和燃料油的排放源;和预备方法005(光学测量原理)Preliminary Method 005-Determination of Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources (Ultraviolet Instrumental Analyzer Procedure) [17], 在以上方法中分别给出了便携式多气体光学仪器和电化学仪器的技术指标要求。

④英国环境局自从2005年发布《便携式排放监测系统性能标准》(Performance Standard for Portable Emission Monitoring Systems) [18]第1版, 2008年发布了第2版, 2009年9月发布了第3版, 2010年1月发布了3.1版, 不断地修订标准, 使之适应监测SO₂和NO_x等污染物的需要。

⑤德国发布的监测 SO₂ 和 NO_x 的参比方法 DIN EN 14791 固定源排放-二氧化硫质量浓度的测量-参比方法; 德文版 EN14791:2005 (Stationary source emissions-Determination of mass concentration of sulphur dioxide - Reference method; German version EN 14791:2005) [198]; DIN EN 14792 固定源排放-氮氧化物质量浓度的测量-参比方法: 化学发光; 德文版 EN14792:2005(Stationary source emissions-Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO<(Index)x>)-Reference method: Chemiluminescence; German version EN 14792:2005)[20]。

⑥日本发布的工业标准, 烟道气体中二氧化硫的自动测量系统和分析仪 (Automated Measuring Systems and Analyzer for Sulfur Oxides in Flue Gas, JISB7981-2002) [21]以及烟道气体中氮氧化物的自动测量系统和分析仪 (Automated Measuring Systems and Analyzer for Nitrogen Oxides in Flue Gas, JIS B7982-2002) [22]明确规定了仪器的性能技术指标。

⑦国际化标准组织发布监测 SO₂ 和 NO_x 自动监测方法的性能技术指标标准 (Stationary source emissions-determination of the mass concentration of sulfur dioxide-performance characteristics of automated measuring methods, ISO7935) [23] 和 (Stationary source emissions-determination of the mass concentration of nitrogen oxides -performance characteristics of automated measuring methods, ISO10849) [24]。

⑧欧盟发布监测 SO₂ 和 NO_x 的参比方法, EN 14791: 2005 固定源排放-二氧化硫质量浓度的测量-参比方法 (Stationary source emissions - Determination of mass concentration of sulphur dioxide - Reference method) [25]和 EN 14792: 2005 固定源排放-氮氧化物质量浓度的测量-参比方法: 化学发光 (Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x) -Reference method: Chemiluminescence) [26]。

表 7 国内外便携式污染源监测仪技术指标

项目		性能技术指标										
		美国 EPA						英国 环境保护局	ISO	原技术监督局 JJG 968-2002 JJF1362-2012	生态环境部	
		40CFR 60 附 1 录 A	ASTM D6522	OTM13 (化学发光)	CTM-22 (电化学)	CTM-30 (电化学)	CTM-34 (电化学)				HJ/T 46-1999	HJ 629- 2011 HJ 692-2014
检出限		<2%	分辨率 (1 μmol/mol)	≤1.0% F.S.	—	≤2%	≤2%或 1 μmol/mol	≤2%	<5.0% (零点重复性)	—	—	3 mg/m ³
零点漂移		≤±3.0%	—	≤±2.0% F.S.	≤±3.0% F.S.	—	—	≤±3.0%	<±3.0% (1h)	≤±2.0% F.S.	—	≤±0.5% F.S.
量程漂移		≤±3.0%	—	≤±2.0%	≤±3.0% F.S. (<100 μmol/mol 时 5 μmol/mol)	—	—	≤±3.0%	<±3.0% (1h)	≤±2.0% F.S.	≤±5.0% (1h)	≤±2.0% F.S.
重复性		—	—	—	—	—	≤±3.0%或 1 μmol/mol	—	<5.0%	—	≤2.0%	≤2.0%
响应时间		—	—	≤120s	—	—	—	—	<200s	≤200s	90s	60s
线性误差		—	—	≤±2.0%	—	≤±2.5% (NO) ≤±3.0% (NO ₂)	—	—	<±5.0%	≤±2.0% F.S.	≤±5.0% (示值误差)	≤20%F.S. ≤60%F.S. ≤100%F.S.
校准 误差	零点	≤±2.0%	≤±3.0%	—	≤±2.0% F.S.	≤±3.0%	≤±3.0%或 1 μmol/mol	≤±2.0%	—	—	—	—
	量程 点	≤±2.0%	≤±5.0%	—	≤±2.0% F.S.	≤±5.0%	≤±5.0%或 1 μmol/mol	≤±2.0%	—	—	—	5%
系统偏差		≤±5.0%	—	—	≤±5.0% F.S.	—	—	≤±5.0%	—	—	—	5% C.S.
环境 温度 影响	零点	—	—	—	—	—	—	—	线性误差<± 5.0% (5~40) °C	(低、中、高浓度) 示值误差 ≤±5.0% (5~40) ±2°C	在 5°C~40°C 范围 能正常工作	—
	量程 点	—	—	—	—	—	—	—	线性误差<± 5.0% (5~40) °C		在 5°C~40°C 范围 能正常工作	—
电压影响		—	—	—	—	—	—	—	—	—	线性误差≤±5.0% (220V±22V)	—
干扰物质影响		总响应 ≤2.5%	≤±5.0% 的测定废气 平均浓度	≤±2.0% F.S.	≤±2.0% F.S. 或 5 μmol/mol	≤±5.0% 的测定废气 平均浓度	≤±5.0%	—	<±5.0%	≤±2.0% F.S.	—	≤±2.0% F.S.

注：F.S.表示满量程，C.S.表示校准量程，除响应时间外其余技术指标用量程的百分比表示，我国的线性误差是相对于测定校准气体的比值；U.S.EPA/ETV 认证温度的影响时，控制温度为 7℃±3 °C、20 °C±3 °C和 40 °C±3 °C。

3.2 国内相关分析方法研究

根据现有的国家生态环境监测分析方法标准，VOCs 主要通过苏玛罐、固体吸附等手段在现场采集样品，采集样品时间多为瞬时或 24 h，然后送回实验室采用气相色谱法或气相色谱-质谱联用法测定，整个过程耗时较长，无法满足对 VOCs 监测代表性和时效性的要求。在《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》（HJ 1223-2021）中规定了便携气相色谱-质谱法测定环境空气挥发性有机物的应急监测方法。我国台湾省在 2011 年发表了公告，颁布了“空气中挥发性有机化合物检测方法--不锈钢采样筒/气相层析质谱仪法（NIEA A715.14B）”，同时废止了 2008 年发表的有关方法。该方法也是在 EPA TO 系列方法基础上进行了改进。

表 8 我国 VOCs 主要监测方法标准

项目	标准名称	标准编号	进样方式	检测器	色谱柱
苯、甲苯、二甲苯	固定污染源废气挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附 / 气相色谱-质谱法	HJ 734	热脱附	MSD	DB-1
	环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法	HJ 583	热脱附	FID	DB-wax
	环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	HJ 584	液体进样	MSD	DB-wax
	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644	热脱附	MSD	DB-624
	环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD	DB-624
苯系物	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附 / 气相色谱-质谱法	HJ 734	热脱附	MSD	DB-1
	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644	热脱附	MSD	DB-624
	环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD	DB-624
非甲烷总烃	固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法	HJ 38	气体进样	FID	填充柱
苯并（a）芘	固定污染源排气中苯并（a）芘的测定 高效液相色谱法	HJ/T 40	HPLC	HPLC	
	环境空气和废气 气相和颗	HJ 646	液体进样	MSD	DB-5

项目	标准名称	标准编号	进样方式	检测器	色谱柱
	颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法				
	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	HPLC	HPLC	
	环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱学	GB/T 15439	HPLC	HPLC	
丙烯腈	固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法	HJ/T 37	活性炭-液体进样	FID	
氯乙烯	固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法	HJ/T 34	气体进样	FID	
	环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD	DB-624
丙烯醛	固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法	HJ/T 36	气体进样	FID	
	空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683	HPLC	HPLC	
	环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD	DB-624
乙醛	固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法	HJ/T 35	吸收-液体进样	FID	
	空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683	HPLC	HPLC	
硝基苯类	空气质量 硝基苯类（一硝基和二硝基化合物）的测定 锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法	GB/T 15501			
	环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法	HJ 738	液体进样	FID	
	环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法	HJ 739	液体进样	MSD	
苯胺类	大气固定污染源 苯胺类的测定 气相色谱法	HJ/T 68	液体进样	FID	
	空气质量 苯胺类的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	GB/T 15502	NA	NA	
甲醇	固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法	HJ/T 33	气体进样	FID	
氯苯类	固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法	HJ 1079 附录 G	气体进样	FID	
三氯甲烷、三氯乙烯、	环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化	HJ 645	液体进样	FID	

项目	标准名称	标准编号	进样方式	检测器	色谱柱
四氯乙烯、 1,2-二氯乙烷、 1,1-二氯乙烷	碳解吸/气相色谱法				
	环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD	DB-624
异丙醇、丙酮、正己烷、乙酸丁酯、苯甲醛	固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附 / 气相色谱-质谱法	HJ 734	热脱附	MSD	DB-1
乙酸乙酯	固定污染源废气挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附 / 气相色谱-质谱法	HJ 734	热脱附	MSD	DB-1
	环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD	DB-624
氯甲烷、二氯甲烷、1,3-丁二烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸、乙烯酯、甲基异丁基酮、4-甲基-2 戊酮	环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD	DB-624
甲苯等 52 种挥发性有机物	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	HJ 1223	直接进样	MSD	DB-1
苯系物等挥发性有机物	空气中挥发性有机化合物检测方法--不锈钢采样筒/气相层析质谱仪法	NIEA A715.14B	苏玛罐	MSD	

国内对于便携式仪器在 VOCs 监测方面，气相色谱法、气相色谱-质谱联用法应用研究较多。王芳等^[27]对不同采样方法下气相色谱-质谱法、质子转移反应质谱法等 3 种监测技术进行了评述；沈学优^[28]等对空气中挥发性有机物的样品采集预处理技术以及 GC、GC-MS 和 HPLC 等检测方法进行了研究分析；贾静等^[29]建立了一种大气中多组分 VOCs 的热脱附-吹扫捕集-气相色谱质谱联用监测方法，方法检出限可达 0.1 ng/L；钱津旺^[30]研究提出气相色谱法在室内外空气 VOCs 的监测过程中具有良好的可行性；许秀艳等^[31]研究提出便携式 GC-MS 的内标标准曲线法相较于半定量方法在对大气中挥发性有机物的应急监测工作中具有更高的精确度和准确度；吕怡兵等^[32]通过将便携式 GC-MS 与苏玛罐监测方法相比较，验证了便携式 GC-MS 在挥发性有机物应急监测工作中具有良好的数据可靠性；秦明友等^[33]建立了一种测定水中 4 种挥发性有机物的吹扫捕集-气相色谱质谱联用方法，方法检出限在 0.06 µg/L~1.0 µg/L 之间，方法加标回收率实验结果显示该方法具有较好的准确度；张芹等^[34]对吹扫捕集-气相色谱质谱联用方法进行了条件优化，并验证了优化后的方法具有较好的准确度和精密度。便携仪器监测标准方面，我国目前主要有《定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件》（HJ/T 48-1999），以及《固定污染源烟气（二氧化硫和氮氧化物）便携式紫外吸

收法测量仪器技术要求及检测方法》(HJ 1045-2019)，其中《固定污染源烟气(二氧化硫和氮氧化物)便携式紫外吸收法测量仪器技术要求及检测方法》(HJ 1045-2019)针对污染源便携式仪器设置的技术指标如表 9、表 10：

表 9 紫外吸收法便携式多气体测量仪实验室检测项目

检测项目		技术要求
二氧化硫监测单元	最低检出限	$\leq 1\% \text{ F.S.}$
	响应时间(上升时间和下降时间)	$\leq 120 \text{ s}$
	重复性	$\leq 2\%$
	示值误差	$\pm 2\% \text{ F.S.}$
	1 h 零点漂移和量程漂移	$\pm 2\% \text{ F.S.}$
	环境温度变化的影响	$\pm 5\% \text{ F.S.}$
	供电电压变化的影响	$\pm 2\% \text{ F.S.}$
	干扰成分的影响	$\pm 5\% \text{ F.S.}$
	平行性	$\leq 5\%$
氮氧化物监测单元	最低检出限	$\leq 1\% \text{ F.S.}$
	响应时间(上升时间和下降时间)	$\leq 120 \text{ s}$
	重复性	$\leq 2\%$
	示值误差	$\pm 2\% \text{ F.S.}$
	1 h 零点漂移和量程漂移	$\pm 2\% \text{ F.S.}$
	环境温度变化的影响	$\pm 5\% \text{ F.S.}$
	供电电压变化的影响	$\pm 2\% \text{ F.S.}$
	干扰成分的影响	$\pm 5\% \text{ F.S.}$
	平行性	$\leq 5\%$
含氧量监测单元	响应时间(上升时间和下降时间)	$\leq 120 \text{ s}$
	重复性	$\leq 2\%$
	示值误差	$\pm 2\% \text{ F.S.}$
	1 h 零点漂移和量程漂移	$\pm 2\% \text{ F.S.}$
	环境温度变化的影响	$\pm 5\% \text{ F.S.}$
	供电电压变化的影响	$\pm 2\% \text{ F.S.}$
	平行性	$\leq 5\%$

表 10 紫外吸收法便携式多气体测量仪现场检测项目

检测项目		技术要求
二氧化硫 监测单元	准确度	排放浓度均值： $\geq 250 \mu\text{mol/mol}$ (715 mg/m^3) 时，相对准确度 $\leq 15\%$ $\geq 50 \mu\text{mol/mol}$ (143 mg/m^3) $\sim < 250 \mu\text{mol/mol}$ (715 mg/m^3) 时，绝对误差 $\leq 20 \mu\text{mol/mol}$ (57 mg/m^3) $\geq 20 \mu\text{mol/mol}$ (57 mg/m^3) $\sim < 50 \mu\text{mol/mol}$ (143 mg/m^3) 时，绝对误差 $\leq 15 \mu\text{mol/mol}$ (43 mg/m^3) $< 20 \mu\text{mol/mol}$ (57 mg/m^3) 时，绝对误差 $\leq 5 \mu\text{mol/mol}$ (14 mg/m^3)
氮氧化物 监测单元	准确度	排放浓度均值： $\geq 250 \mu\text{mol/mol}$ (513 mg/m^3) 时，相对准确度 $\leq 15\%$ $\geq 50 \mu\text{mol/mol}$ (103 mg/m^3) $\sim < 250 \mu\text{mol/mol}$ (513 mg/m^3) 时，绝对误差 $\leq 20 \mu\text{mol/mol}$ (41 mg/m^3) $\geq 20 \mu\text{mol/mol}$ (41 mg/m^3) $\sim < 50 \mu\text{mol/mol}$ (103 mg/m^3) 时，绝对误差 $\leq 15 \mu\text{mol/mol}$ (31 mg/m^3) $< 20 \mu\text{mol/mol}$ (41 mg/m^3) 时，绝对误差 $\leq 5 \mu\text{mol/mol}$ (10 mg/m^3)
含氧量监测单元	准确度	相对准确度 $\leq 15\%$
湿度监测单元	准确度	烟气湿度平均值： $> 5.0\%$ 时，相对误差为 $\pm 25\%$ $\leq 5.0\%$ 时，绝对误差为 $\pm 1.5\%$

3.3 国内外仪器现状

目前 VOCs 的主要检测方法是实验室气相色谱法和实验室气相色谱-质谱法。色谱技术在准确定性定量测量 VOCs 方面具有技术优势。但由于需要将现场的样品采集到实验室再进行测量分析，分析监测具有明显的滞后性；在样品的取样、运输与储存的过程中发生的样品失真会使监测结果出现偏差。而要真正实现对固定污染源废气 VOCs 排放的污染防治，需要实时了解 VOCs 的排放浓度和排放量，从而对污染源，特别是重点污染源，进行减排核算。另外在环境执法检测和应急 VOCs 监测中，需要在现场能马上获取污染的数据和测量结果，以便及时采取相应控制措施，就需要便携的 VOCs 仪器实现快速测量，而实验室检测都无法满足这些要求。因此对 VOCs 便携式设备的性能质量检测提出了很高的要求。

目前市场上便携 VOCs 仪器主要产品性能如表 11：

表 11 市场上 VOCs 仪器产品比较

原理	名称	生产企业	主要特点
GC-FID	Heracles 便携气相色谱仪	法国 Alpha M.O.S	并行的双柱双检测器，两个检测器为微型 FID 检测器，检测限较差。 分析时间短，VOCs 检测 $< 20 \text{ s}$ ； 内置两个 FID 检测器，检测限为 $\mu\text{mol/mol}$ 级，检测器温

原理	名称	生产企业	主要特点
			度最高可恒温在 350 ℃，不会引起高沸点物质在检测器上发生冷凝； 进样口有三种类型可供选择：配有采样泵的带加热进样口、与 SPME 匹配的带加热进样口、液体注射进样口； 内置两个不同极性毛细管柱子（1 m & 0.1 mm），柱箱温度最高可达 300 ℃，程序升温速率为 0.1 ℃/s~20 ℃/s； 色谱内置采样泵和 TENAX 富集管，程序控制温度，温度范围为 50 ℃~300 ℃； 野外使用时可选配车载电源转化设备、充电电池、便携式载气和便携式手提箱；
	μFGC 便携气相色谱仪	美国 ASI	分离分析速度快，VOCs 在 10 s 内完全分离，SVOCs 在 50 s 内完全分离，分析周期为 3 min~5 min； 采用两个微型 FID 做检测器，氢气总消耗量 < 50 ml/min； 具有液体/气体挥发性样品注射进样口，进样口可配合使用 P&T、SPME 等样品前处理装置； 标配两个低热容快速色谱柱（DB-5 和 DB-1701），色谱柱的程序升温速度可达 25 ℃/s，最高柱温高达 350 ℃，EPC 控制载气流量，可程序升压； 色谱内置采样泵，可选配定量环和/或大体积捕集浓缩器，多种吸附剂可供选择；
	GC190 便携气相色谱仪	上海精科公司	高灵敏度二元燃气体系的微型 FID，尾吹气采用 H₂，基线噪声为 20 μV，灵敏度 5×10⁻¹¹g/s（C16）； 色谱柱上加热系统，温控范围宽、快速程序升温及快速降温，升温速度最大 10 ℃/min，最高温度为 250 ℃； 安全储氢系统，瓶内压力为 3 kg，大小与两个摞起来的易拉罐相似，采用合金作为储氢材料，一次灌氢后可以供仪器运行十天以上； 微型空气泵； 微型阀，在低压条件下（1 kg）精确控制气体流量； 可选配有微型在线空气采样、吸附/热脱附关键部件。
GC-S AW	zNose 4200 便携气相色谱仪	英国 Tech Mondial	分析时间短，10 s~60 s 即可完成一次分析； 采用 SAW 检测器，检测限为 10⁻⁹~10⁻¹² 级； 色谱内置采样泵，采样速率约为 0.5 mL/min，时间程序控制，最高可达 300 s； 内置 TENAX 富集管，程序控制进样口温度，温度范围为 50 ℃~200 ℃； 采用毛细管色谱柱，柱箱温度最高可达 180 ℃，程序升温速率最大为 18 ℃/s； 内置一个可充气气瓶，约可测量 300 次样品。
GC-P ID	Voyager 便携气相色谱仪	美国 Photovac	可同时装配两个检测器 PID 和 ECD； 内置三根毛细管柱，配合内置的柱切阀分别分析 C1-C3、C3-C7、C7-C12；

原理	名称	生产企业	主要特点
			内置采样泵直接进样，同时具有手动进样口； 色谱配有 LCD 背光显示屏和八个操作功能键，方便现场操作； 可选配多种测试评估程序（Assay），以用于不同领域分析； 内置可充载气气瓶和充电电池，能连续使用 8 小时； 色谱满足 Class I,Division I,Group A,B,C&D 等安全标准，可用于特殊场合； 体积：39H×27W×15D（cm），质量：6.8 kg
	CMS 200 便携气相色谱仪	美国 Inficon	分析周期长，苯的保留时间为 200 s，部分样品分析时间高达 1026 s； 可选配 MAID、ECD、PID 等五种检测器，一台仪器最多可配置两个检测器； 采用稳压阀对载气和标气进行控制，定量重复性较差，RSD <7%； 内置一个采样泵和预浓缩器； 色谱柱为市售通用毛细管柱和填充柱，柱箱可程序升温，最高温度为 180 ℃； 进样有两种方式，泵自动进样和针管注射气/液样品； 色谱分析流程中可采用反吹技术，将残留的大分子化学物冲走； 色谱内含有两个可充气瓶，一个是校准气，另一个为载气；气体可连续使用一天； 色谱有内置的充蓄电池，也可外接电源。
	GC-4400 便携气相色谱仪	北京东西分析仪器公司	国内第一家产业化的便携式光离子化气相色谱仪，也就是说检测器用的是 PID。该仪器灵敏度高，检测限低，可进行 10 ⁻⁹ 级痕量有机及部分无机气相化合物分析，线性范围宽可达 5 个数量级以上，以空气做载气，无需易燃易爆氢气和助燃气体，运行安全，费用低，重量轻，可在现场分析等。
	enit-VOC 便携式 VOCs 气体分析仪	德国	气相色谱柱预分离鉴定 工作原理：光离子化检测器—气相色谱柱（GC-PID）
GC-MS	HAPSITE SMART 便携式气相色谱质谱联用仪	美国 INFICON	气体专用分析仪 MS 检测器 动态范围：5nmol/mol~100 nmol/mol 标准气体平行测定的 RSD<11.0% 离子源：（EI）70 eV 扫描频率：1.02 s/scan 分析周期：40 min

原理	名称	生产企业	主要特点
	TRIDION-9 便携式气相色谱质谱联用仪	美国 Torion 公司	快速 GC（分析时间快，几分钟） 环形离子阱 涡轮分子泵+隔膜泵 只有单级质谱
	Mars-400 Plus 便携式气相色谱质谱联用仪	杭州聚光公司	快速 GC 双曲面离子阱 涡轮分子泵+隔膜泵 运输包装测试 60 min，裸机开机振动 30 min，检验依据国军标 GJB 150.16A-2009，其试验量值等同于美军标 MIL-STD-810F514.5C-7 中振动量值 支持三级质谱

3.4 本方法和国内外方法关系

本次标准制订综合参考了国内外标准要求和仪器技术现状，在 VOCs 的监测工作中，现阶段便携式气相色谱仪、气相色谱质谱仪在技术原理、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。但截至目前，几乎没有对外发布的成文的便携式气相色谱仪、气相色谱质谱仪监测 VOCs 的相关标准。本方法主要根据目前国内便携式气相色谱仪、气相色谱质谱仪 VOCs 监测现状及我国 VOCs 污染现状及面临的形势，结合验证试验开始标准制修订工作。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

在符合我国有关法律和法规的基础上，结合我国现有的技术和工艺水平以及环境监测需求制订本标准，不但考虑标准的先进性，而且还考虑标准的可操作性以及标准的前瞻性。仪器的技术指标和性能要求与我国现有的技术和工艺水平相适应；具备检测仪器技术指标的手段和可操作性，满足环境管理和监测工作的需求；同时参考美国、欧盟、日本的相关标准以及国内现有的污染源监测相关标准，制订本标准。本标准制订的基本原则是：

- a) 仪器的指标满足相关环保标准和环保管理工作的需求；
- b) 各项指标的检测方法准确可靠，具有可行性，并能够通过检测方法的检测如实反应仪器各项指标；
- c) 各项指标具有普遍适用性，功能完整性，适用于不同结构特点的仪器，易于推广使用；
- d) 标准制订本着科学性、先进性和可操作性的原则，推动仪器技术水平提高。

4.2 标准制修订的适用范围和主要技术内容

本标准的适用范围规定为：本标准规定了环境空气和固定污染源 VOCs 便携式气相色谱

仪、气相色谱质谱仪的技术要求、性能指标和检测方法。

本标准适用于环境空气和固定污染源 VOCs 便携式气相色谱仪、气相色谱质谱仪的设计、生产和检测。

4.3 标准制修订的技术路线

4.3.1 标准基本结构

由于我国便携式 VOCs 监测仪器原理较多，且各自有不同特点及应用范围，本标准拟针对便携式气相色谱仪和气相色谱质谱仪。

性能指标要求参照国内外相关技术标准的要求，结合国内外仪器的技术水平和监测需要，并通过标准验证试验数据来最终确定。

性能指标包括：1、由于我国便携式气相色谱仪、气相色谱质谱仪监测几乎没有相关的标准方法，因此标准计划列举方法性能指标，主要包括检出限、精密度、线性误差、加标回收率；2、仪器性能指标，包括温度干扰、电压干扰、进样流量影响、振动干扰等，并根据不同原理仪器特点增加针对性的仪器性能指标。

4.3.2 研究内容技术路线

标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等的修订遵循《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565）的有关规定。有关 VOCs 便携式气相色谱、气相色谱质谱仪的技术要求是在对国内外相关的标准、设备生产企业的企业标准、技术特点，以及用户意见与需求，征求仪器厂商代表意见等的充分调研、分析的基础上制定。其相应技术要求的检测方法是已对已经广泛应用的仪器和具有应用前景的仪器进行试验验证的基础上修订。具体的技术要素与依据如下：

a) 适用范围

在查阅国内 VOCs 便携式气相色谱仪、气相色谱质谱仪技术资料，调查了解用户使用情况和环境监测部门需求，以及研究比较国内外相关标准的基础上，确定的适用范围。

b) 系统组成

便携式气相色谱仪的系统组成根据目前的仪器现状和监测需要，对各组成单元进行规范定义。

c) 技术要求及性能指标

收集国内外系统厂家说明书或技术资料，并依据国内外相关标准，制定便携式气相色谱、气相色谱质谱仪技术要求。

d) 检测方法

性能指标的验证需要相应的检测方法。检测方法通过调研参考国内和国外相关检测方法先确定，然后通过多家仪器的验证实验，检验方法的可操作性。

4.3.3 技术路线图

本项标准修订编制的技术路线图见图 2。

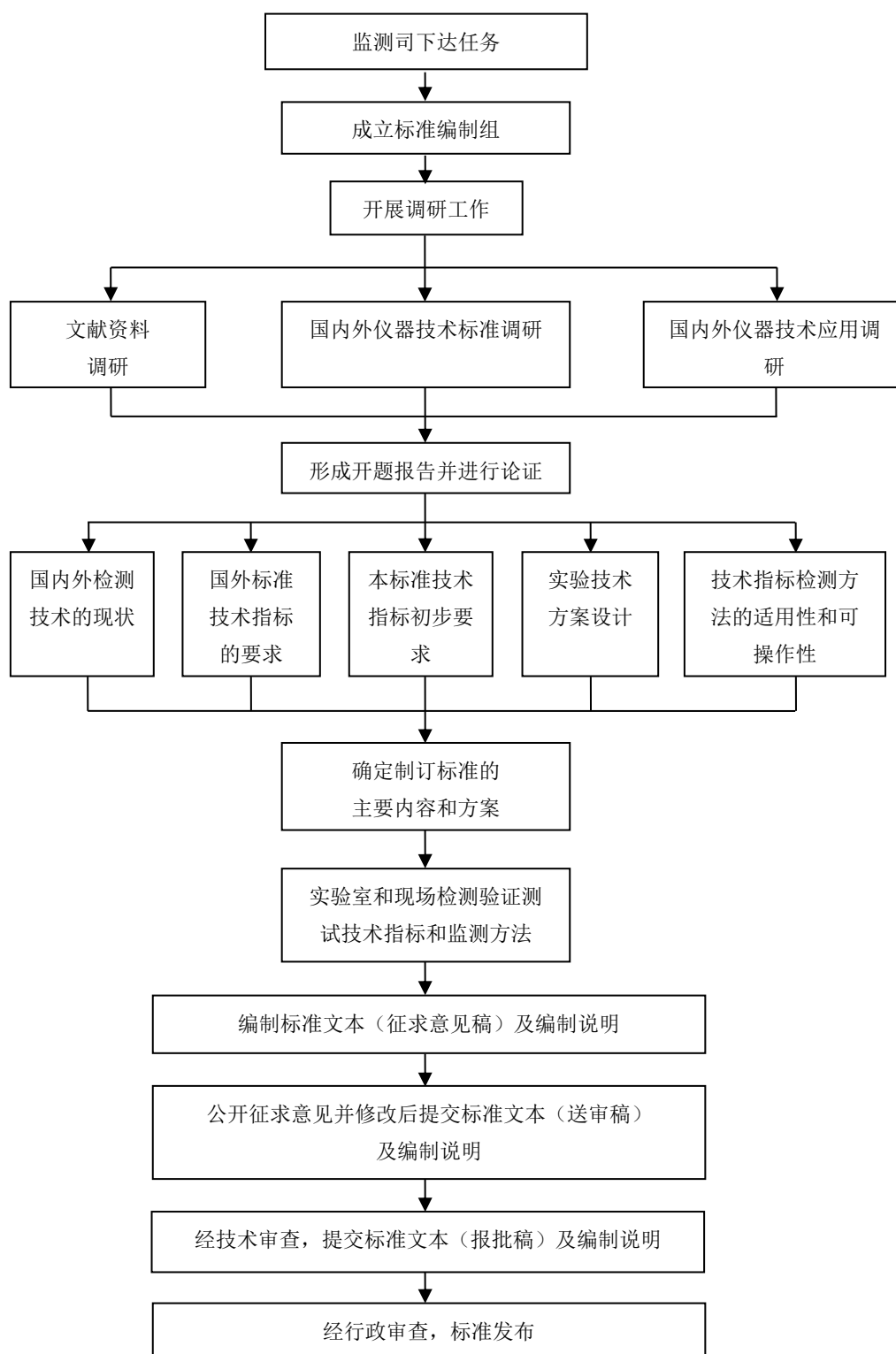


图2 标准修订编制技术路线

5 方法研究报告

5.1 适用范围

根据所针对的环境介质的污染物浓度范围及介质特点,本标准规定了两型仪器的应用范围,分别适用于环境空气和固定污染源 VOCs 的监测,两型仪器主要区别在于量程, I 型仪器可进行双量程认证,低量程的测量范围最大不超过 50 nmol/mol,主要用于环境空气的监测;高量程的测量范围最大不超过 600 nmol/mol,主要用于环境空气应急监测。II 型仪器的测量范围最大不超过 100 μ mol/mol,主要用于固定污染源的监测。

5.2 规范性引用文件

本标准共引用 3 项标准:《环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法》(HJ 1012)、《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)、《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168)。

5.3 术语和定义

本标准共列举了 3 项术语和定义,定义了便携式气相色谱仪一些针对性的性能指标如检出限、平行性等。部分术语如平行性的定义参考了 HJ 76 标准,并与其保持一致。分别为:

5.3.1 定量测量重复性 quantitative measurement repeatability

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

5.3.2 仪器检出限 detection limit

本定义参考《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020),将仪器检出限定义为“仪器在给定的置信度内可从样品中定性检出待测物质的最小浓度。”。

5.3.3 仪器间平行性 instruments parallelism

本定义参考《固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 76-2017),将仪器间平行性定义为“在相同的环境条件下,两套同型号系统对同一被测物测量结果的相对标准偏差。”。

5.4 仪器的结构组成

参考《环境空气和废气总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法》(HJ 1012-2018)中第四部分的要求,结合便携 GC-FID、便携 GC-MS 仪器的实际情况,本标准对仪器的结构组成进行了要求,现行便携仪器均按样品采集—色谱分析—检测器检测及数据采集处理这一结构设计,同时有些有反吹、排液等辅助设备。本标准按照仪器结构及功能需

要进行列举。

5.5 技术要求

5.5.1 外观要求

参考《环境空气和废气总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法》(HJ 1012-2018)中第五部分的要求及实际需要,本标准要求同 HJ 1012 的 5.2.1 部分。

5.5.2 工作条件

本标准要求同 HJ 1012 的 5.2.2 部分。

5.5.3 安全要求

本标准要求同 HJ 1012 的 5.2.3 部分。。

5.5.4 功能要求

仪器功能要求主要参考 HJ 1012、HJ 76 并结合仪器实际提出,其中采集传输单元、预处理/分离单元、数据采集单元要求主要参考了 HJ 1012 并就是否符合仪器实际进行了确认,色谱图及校准要求为实际仪器实际的常用要求,并对仪器应具备网络传输功能进行了要求,可将数据通过无线网络进行传输。作为便携仪器,在功能要求上补充了网络授时、北斗定位、检测日志等要求,提升仪器技防造假的能力。

5.5.4.1 样品采集和传输单元要求

样品采集部件应具备加热、保温和过滤功能。其加热温度一般不高于 120 °C, II 型仪器采集部件温度还应高于烟气温度,其实际温度值应能够在仪器软件中显示查询, I 型仪器针对环境空气,无需特意要求加热温度和样品温度的关系。

样品采集部件的材质应选用耐高温、防腐蚀和不吸附、不与气态污染物发生反应的材料,应不影响待测污染物的正常测量。

II 型仪器样品采集部件应具备颗粒物过滤功能。其采样设备的前段或后端应具备便于更换或清洗的颗粒物过滤器,过滤器滤料的材质应不吸附和与气态污染物发生反应,过滤器应可过滤 5 μm 以上粒径的颗粒物。

样品传输管线应长度适中。当使用伴热管线时应具备稳定、均匀加热和保温的功能;其加热温度一般不低于 120 °C,且高于采样压力条件下样气的水露点值和烃露点值(以最大值为准)不低于 20 °C,其实际温度值应能够在机柜或系统软件中显示查询。

样品采集和传输部件应具备完成全系统校准的功能要求。

样品传输管线应使用不吸附和与气态污染物发生反应的材料。

II 型仪器采样泵应具备克服烟道负压的足够抽气能力,仪器应保障采样流量准确可靠、相对稳定。

5.5.4.2 样品预处理/分离单元要求

设备及其部件应方便清理和更换,由于气相色谱仪分析能力取决于色谱柱选择和方法开

发，因此标准中明确“具体使用时应配备满足目标污染物分析所需的色谱柱”。

如需设置除湿设备，应保证在样品除湿过程不会引起气态污染物的损失。

预处理设备的材质应使用不吸附和与气态污染物发生反应的材料。

为防止颗粒物污染分析仪，在气体样品进入分析仪之前可设置精细过滤器；过滤器滤料的材质应不吸附和与气态污染物发生反应，过滤器应至少能过滤 0.5 μm 粒径以上的颗粒物。

5.5.4.3 分析仪器要求

分析仪器及其配套装置须具有色谱图文件自动记录与存储、历史谱图查询、再处理与打印的功能。

采用氢火焰离子检测器的分析仪器，须具有实时自动检测当前火焰状态，或周期性自动检测火焰状态的功能。

采用氢火焰离子检测器的分析仪器，须具有通过自动火焰检测功能检测到火焰熄灭故障状态后，自动点火、仪器恢复正常运行功能。

5.5.4.4 校准功能要求

应能用手动和/或自动方式进行校准。

校准，需进行外标法校准。

5.5.4.5 数据采集和传输单元要求

应显示和记录超出其零点以下和量程以上至少 10% 的数据值。当测量结果低于零点或超过量程 10% 以上，数据记录存储其最小或最大值保持不变。

应具备显示、设置系统时间和时间标签功能，数据为设置时段的平均值。

能够显示实时数据，具备查询历史数据的功能，并能以报表或报告形式输出。

具备数字信号输出功能。

具有中文数据采集、记录、处理和控制软件。

仪器应具备网络传输功能，可将数据通过无线网络进行传输。

5.6 性能指标

本标准各项性能指标确定主要基于满足现行关系需求的前提下，结合国内外相关标准要求 and 验证实验内容进行具体指标的确定。各指标的确定及检测方法见下文。

5.7 检测方法

5.7.1 外观要求

1) 至少抽取 2 套同型号仪器在指定的实验室场地同时进行检测。

2) 检测期间除进行校准外，不允许对仪器进行计划外的维护、检修和调节。

3) 如果因供电问题造成测试中断，在供电恢复正常后，继续进行检测，已经完成的测试指标和数据有效。

4) 如果因仪器故障造成测试中断，在仪器恢复正常后，重新开始检测，已经完成的测

试指标和数据作废；检测期间，每台（套）仪器故障次数 ≤ 2 次。

5）各技术指标检测数据均采用仪器数据采集与处理单元存储记录的最终结果。

5.7.2 标准物质要求

1）标准气体：市售有证标准气体，较低浓度的标准气体可以使用高浓度的标准气体稀释获得。考虑到检测所用目标化合物应尽量体现仪器的全面性以及标气的稳定性，参考国内外相关标准，主要是参考 USEPA TO-14 的内容确定 I 型仪器的检测用化合物为附录 A 中列举的 39 种物质，主要以烷烃、烯烃、苯系物及卤代烃为主，可以客观反映仪器的性能；考虑到污染源相关标准的共同点，确定 II 型仪器的检测用化合物为苯系物，以满足污染源排放标准的共性要求。

2）零气使用氮气或氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.7.3 检测方法

表 12 检测技术要求

	便携式气相色谱仪（I 型）	便携式气相色谱质谱仪（I 型）	便携式气相色谱仪（II 型）	便携式气相色谱质谱仪（II 型）
仪器检出限	$\leq 2 \text{ nmol/mol}$	$\leq 2 \text{ nmol/mol}$	$\leq 20 \text{ nmol/mol}$	$\leq 20 \text{ nmol/mol}$
样品空白	< 4 倍仪器检出限	< 4 倍仪器检出限	$< \text{仪器检出限}$	$< \text{仪器检出限}$
定量测量重复性	$\leq 15.0\%$	$\leq 15.0\%$	$\leq 15.0\%$	$\leq 15.0\%$
线性误差	$\pm 10.0\%$	$\pm 10.0\%$	$\pm 10.0\%$	$\pm 10.0\%$
加标回收率	70%以上的目标污染物在 70%~130%。	70%以上的目标污染物在 70%~130%。	70%~130%。	70%~130%。
环境温度影响	$\pm 5.0\% \text{ F.S.}$	$\pm 5.0\% \text{ F.S.}$	$\pm 5.0\% \text{ F.S.}$	$\pm 5.0\% \text{ F.S.}$
进样流量影响	/	/	$\pm 5.0\% \text{ F.S.}$	$\pm 5.0\% \text{ F.S.}$
电压影响	$\pm 2.0\% \text{ F.S.}$	$\pm 2.0\% \text{ F.S.}$	$\pm 2.0\% \text{ F.S.}$	$\pm 2.0\% \text{ F.S.}$
振动影响	/	/	$\pm 2.0\% \text{ F.S.}$	$\pm 2.0\% \text{ F.S.}$
平行性	$\leq 20\%$	$\leq 20\%$	$\leq 20\%$	$\leq 20\%$
记忆效应	≤ 2 倍仪器检出限	≤ 2 倍仪器检出限	≤ 2 倍仪器检出限	≤ 2 倍仪器检出限
保留时间重复性	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$
MS 检测器指标	/	见表 13	/	见表 13
质量准确度	/	$\pm 0.2 \text{ u}$	/	$\pm 0.2 \text{ u}$
质量分辨率	/	1 u	/	1 u
质量稳定性	/	$\pm 0.2 \text{ u/8 h}$	/	$\pm 0.2 \text{ u/8 h}$

表 13 4-溴氟苯（4-bromofluorobenzene, BFB）关键离子峰标准

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%	—	—

验证实验用标准气体种类满足标准文本 7.1.7 部分的要求, 表格中为多种物质测试的最大值。

(1) 仪器检出限

检出限是衡量一个分析方法及测试仪器灵敏度的重要指标。通常定义为某特定方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度。HJ 168 的方法为配置一份浓度接近于空白值的标准气, 测量 7 次, 得到平均信号, 求出测量信号的标准偏差。

我国目前还没有关于环境空气 VOCs 质量要求标准限值, 排放标准中对于苯系物要求最严的限值为 2 mg/m³, 方法标准方面, HJ 1223 中各类物质的检出限在 1 nmol/mol~2 nmol/mol, 和相关文献数据相当。综合考虑, 确定 I 型仪器检出限要求≤2 nmol/mol, II 型仪器检出限要求≤20 nmol/mol。

I 型 GC-FID 验证数据:

制造商	1
仪器检出限 (nmol/mol)	最大值 0.03

I 型 GC-MS 验证数据:

制造商	1	2	3
仪器检出限 (nmol/mol)	最大值 0.5	最大值 1.8	最大值 1.3

II 型 GC-FID 验证数据:

制造商	1	2	3
仪器检出限 (nmol/mol)	最大值 9.73	最大值 1.12	最大值 0.08

(2) 样品空白

样品空白主要衡量监测行为是否受到污染或监测仪器系统波动是否过大, HJ 1223 要求空白应小于测定下限 (即 4 倍检出限), 在研的《固定污染源 VOCs 的测定便携 GC-MS 法》空白值小于检出限或测定值的 5% (取大)。因此本标准分别确定要求为: I 型仪器样品空白<4 倍仪器检出限 (即测定下限), II 型仪器样品空白<仪器检出限。

I 型 GC-FID 验证数据:

制造商	1
-----	---

样品空白 (nmol/mol)	最大值<4 倍仪器检出限
-----------------	--------------

I 型 GC-MS 验证数据:

制造商	1	2
样品空白 (nmol/mol)	最大值<4 倍仪器检出限	最大值<4 倍仪器检出限

II 型 GC-FID 验证数据:

制造商	1	2	3
样品空白 (nmol/mol)	最大值<仪器检出限	最大值<仪器检出限	最大值<仪器检出限

II 型 GC-MS 验证数据:

制造商	1
样品空白 (nmol/mol)	最大值<仪器检出限

验证数据表明, 市场主要仪器均能满足此项指标要求。

(3) 定量测量重复性

重复性指在相同测量条件下, 对同一被测量参数进行连续多次测量所得结果之间的一致性。

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

气相色谱重复性检测方法: 系统运行稳定后, 通入量程点气体, 稳定后读数, 重复 6 次, 求 6 次读数的相对标准偏差。

I 型 GC-FID 验证数据:

制造商	1
定量重复性 (%)	最大值 1.43

I 型 GC-MS 验证数据:

制造商	1	2	3
定量重复性 (%)	最大值 4.6	最大值 29	最大值 9.6

II 型 GC-FID 验证数据:

制造商	1	2	3
定量重复性 (%)	最大值 2.64	最大值 0.14	最大值 2.1

II 型 GC-MS 验证数据:

制造商	1
定量重复性 (%)	最大值 6.7

结合验证数据，绝大多数仪器重复性 $\leq 15\%$ ，故规定定量测定重复性 $\leq 15.0\%$ 。

(4) 线性误差

线性误差是判断仪器在量程范围内准确与否的重要指标。对于气相色谱，标准中使用低、中低、中高、高四种浓度的标准气体检测线性误差。

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

I 型 GC-FID 验证数据：

制造商	1
线性误差 (%)	最大值 0.4

I 型 GC-MS 验证数据

制造商	1
线性误差 (%)	最大值 1.8

II 型 GC-FID 验证数据

制造商	1	2	3
线性误差 (%)	最大值 1.91	最大值 0.26	最大值 0.67

II 型 GC-MS 验证数据

制造商	1
线性误差 (%)	最大值 7.3

验证实验结果表明，全部仪器满足此项标准要求。

(5) 加标回收率

加标回收率是衡量仪器测量实际样品准确度的重要指标，实验室常用的加标回收率要求加标回收率根据方法不同通常要求为 90%~110%、80%~120%或者 70%~130%之间。

指标要求参考《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)和《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)的要求，并根据便携仪的实际情况适度放宽，确定为 70%~130%之间。

(6) 环境温度影响

理论上来说，仪器所处环境温度的变化将直接影响分析仪的测量结果。如果温度大大超过正常状态，检测器的输出阻抗下降，导致仪器不能正常工作。很多分析仪通过软硬件的温度补偿处理，使得分析仪的温度适应性变宽。为保证仪器监测的有效性，控制分析仪的温度影响性能在一定的范围内是很有必要的。

实验室检温度影响检测在恒温室内进行，包括零点温度影响和量程点温度影响。《分析仪器环境试验方法》（GB/T 11606-2007）中对仪器按照使用条件和运输流通条件分为以下 4 个基本组别。

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

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

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

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

根据对仪器的分类方法，本仪器属于第 IV 组。同时考虑便携仪器实际适用的室外环境温度条件，对仪器的温度试验变化范围设置为 5℃～40℃。试验时在恒温室中进行，除温度外，其余工作条件均应保持在参比工作条件下。各温度处标气测量值与 20℃处系统稳定值的偏差，然后计算所选量程的相对偏差，为该温度处温度影响。

此指标要求参照仪器实验室验证测试结果和英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous, particulates and flow-rate monitoring systems, UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.14 产品认证指标要求，设置为±5.0% F.S.。

I 型 GC-FID 验证数据：

制造商		1
环境温度影响	高温影响（%）	最大值 0.08
	低温影响（%）	最大值-0.12

I 型 GC-MS 验证数据：

制造商		1
环境温度影响	高温影响（%）	最大值-0.75
	低温影响（%）	最大值 1.5

II 型 GC-FID 验证数据：

制造商		1	2	3
环境温度影响	高温影响（%）	最大值-0.77	最大值 0.13	最大值 0.21
	低温影响（%）	最大值 0.38	最大值-0.35	最大值 0.17

（7）进样流量影响

通过标准编制单位质检室气体分析仪实验室验证检测和多年现场检测统计情况，进样流量变化对标气测量值会有影响，为提高系统的性能，增加了对监测设备实验室进样流量变化影响检测。英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission

Monitoring Systems- for gaseous , particulates and flow-rate monitoring systems , UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.16 CEMS 产品认证指标要求设置为 $\pm 2.0\%$ F.S., 但通过验证试验, 过半仪器超过此项数据, 因此适度放宽到 $\pm 5.0\%$ F.S。

II 型 GC-FID 数据:

制造商		1	2	3
进样流量影响	高流量 (%)	最大值 3.88	最大值 2.31	最大值 0.08
	低流量 (%)	最大值 6.13	最大值 1.75	最大值-0.02

(8) 电压影响

便携仪器在现场使用时, 一般使用临时供电电源或简易现场电源, 现场的供电电压往往波动较大, 因此, 针对仪器使用时供电电压变化造成的测量影响进行测试是非常必要的。

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

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

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

II 型 GC-FID 数据:

制造商		1	2	3
供电电压影响	高电压 (%)	最大值 1.97	最大值 0.26	最大值 0.07
	低电压 (%)	最大值-0.99	最大值 0.21	最大值-0.01

(9) 振动影响

振动可能使系统元件结构松动, 内部部件产生相对位移。本检测用来确定系统对在现场使用中可能经受到的主要振动的适应性和结构完好性。

根据 GB/T 11606-2007 环境条件分组, 便携仪器属于安装在环境温度和湿度都不受控制的第 II 组室内或第 IV 组室外的仪器或系统, 振动试验的检测方法参照了《电工电子产品环境试验设备基本参数检验方法振动 (正弦) 试验用电动振动台》(GB/T 5170.14-2009) 对实验台的要求, 《电子测量仪器振动试验》(GB 6587.4-86) 和《电子及电气元件试验方法低频振动试验》(GJB 360.13-87) 的检测。

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

II 型 GC-FID 数据:

制造商		1	2
振动影响		最大值 2.62	最大值-0.09

（10）平行性

平行性是判断一个企业生产的同类仪器测量同一样品测量结果数据一致性的重要指标，从我国环境管理的角度而言，为便于同类系统间数据的可比性，确实有必要设置此平行性性能指标。根据我国目前现实的情况，在实验室安装两台（套）仪器以进行平行性性能指标检测。指标的检测方法和计算方法参照《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 1010-2018），指标设置为 20%。

（11）记忆效应

高浓度样品往往会对下一个低浓度样品的分析造成影响，称为记忆效应，为检测仪器对记忆效应的控制，本标准参考《Ambient air - Standard method for the measurement of benzene concentrations》对仪器进行检测，根据便携仪仪器特点，规定检测指标要求不高于 2 倍检出限。

（12）定性测量重复性

本标准通过重复测量仪器的相对保留时间来综合考察仪器色谱箱温度、压力等指标的稳定性，气相色谱通过相对保留时间来定性，气相色谱-质谱仪虽然通过质谱谱图来定性，但保留时间仍能反应色谱箱的温度压力控制水平，因此统一进行测试。

我国《在线气相色谱仪》（JJG 1055-2009）检定规程要求定性测量重复性 $\leq 1.0\%$ ，但便携仪器的控制难度较在线及实验室仪器要高，结合验证试验结果将指标要求适度放宽至 3%。

I 型 GC-FID 验证数据：

制造商	1
定性测量重复性	最大值 0.03

I 型 GC-MS 验证数据：

制造商	1	2
定性测量重复性	最大值 0.2	最大值 3.09

II 型 GC-FID 数据：

制造商	1	2	3
定性测量重复性	最大值 2.64	最大值 0.14	最大值 2.10

II 型 GC-MS 数据：

制造商	1
定性测量重复性	最大值 1.60

（13）MS 检测器指标

《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015）和《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）均要求使用 4-溴氟苯（BFB）检测 MS 检测器各离子碎片丰度，确保 MS 检测器运行正常，

本标准同样使用 4-溴氟苯进行对便携气相色谱—质谱仪的 MS 检测器进行检测。

(14) 质量准确度、质量分辨率和质量稳定性

对于 MS 检测器来说,质量准确度、质量分辨率和质量稳定性是衡量其性能的重要指标,为保证仪器性能,本标准对这些指标进行检测,其中质量分辨率指标参考了《台式气相色谱-质谱联用仪校准规范》(JJF 1164-2006),质量准确度、质量稳定性指标参考了 USEPA 《Environmental Technology Verification Program (EPA) – Advanced Monitoring Systems Center Test/QA Plan for Verification of Mobile Mass Spectrometers》。

5.8 检测流程

检测为实验室检测,检测合格的仪器,可定期进行抽检。

5.9 质量保证

质量保证是监测过程的全面质量管理,包含了保证环境监测数据准确可靠的全部活动和措施。实验室检测质量保证主要包括标准物质、检测方法、检测环境方面。

a. 标准物质

检测过程中使用的标准物质应是具有研究和生产能力的单位或机构生产,并经国家行政管理部门批准的有效产品。

b. 检测方法

选择和制定检测方法是确保检测工作科学、技术上有效、防止检测活动出现随意和因人而异的前提条件。实验室应优先使用国际、区域或国家标准发布的方法,并确保使用标准为最新有效版本。必要时,应采用附加细则对标准加以补充,以确保应用的一致性。

c. 检测环境

配备必要的设施和环境条件并对其实施有效的监控是保证检测结果技术上有效的先决条件之一。实验室应制定控制程序,对检测结果有影响的设施和环境条件均进行控制,并建立相应的环境监控和记录手段。

如相邻区域的相互干扰影响正常检测时,应采取有效的隔离措施,防止相互影响或交叉污染。

5.10 附录 A

附录 A 列举了 I 型仪器检测所需 39 种挥发性有机物的目录。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

由于本标准主要用于空气和废气便携式 VOCs 气相色谱仪、气相色谱质谱仪设计、生产以及检测等工作,因此验证工作由中国环境监测总站组织通过仪器测试对方法进行方法验证。

参与验证的技术人员均为上述实验室具备空气和废气便携式 VOCs 气相色谱仪、气相色谱质谱仪器设备检验资格证书的相关专家和检验技术人员。

本次标准验证的方案：首先，使用各类空气和废气便携式 VOCs 气相色谱仪、气相色谱质谱仪对照编制标准中针对仪器功能和使用等提出的具体要求进行试验和检查，提出编制标准方法的适用性；其次，使用各类空气和废气便携式 VOCs 气相色谱仪、气相色谱质谱仪按照编制标准的技术要求和检测方法中的每个性能指标逐一进行相关性能测试，汇总分析测试结果并同编制标准中的技术指标要求进行比较评判，验证编制标准中各性能指标的科学性和合理性。

6.2 方法验证过程

1) 方法验证的主要过程

本次编制标准的方法验证工作主要由验证实验室独立完成，验证过程中各实验室使用现有的检测仪器和相关装备，按照标准编制文本中要求的仪器技术指标和检测方法至少进行了 3 台（套）以上的仪器的验证测试，得到了大量的仪器测试基础数据，在此基础上大家共同协商和汇总，形成了“验证报告”。

2) 标准编制验证数据的统计和汇总

I 型仪器共验证技术指标 14 项，按标准附录 A 所列物质进行验证，II 型仪器共验证技术指标 16 项，按标准 7.1.7 要求，采用苯系物进行验证。综合验证试验结果，I 型共有 3 个型号、II 型共有 2 个型号仪器符合要求。《方法验证数据汇总报告》见方法验证报告。

7 标准实施建议

为切实加强本标准的实施，规范我国空气和废气便携式 VOCs 气相色谱仪、气相色谱质谱仪的技术要求，从管理角度，各 VOCs 生产厂商应严格执行本标准，各级生态环境局在验收烟气排放连续监测系统时应严格执行本标准，总站应定期发布经适用性检测合格的企业名录并定期对进入合格名录的 VOCs 进行抽检；从技术角度，生态环境部应加强本标准的宣贯，使各 VOCs 生产和销售企业理解本标准并贯彻实施在其仪器生产、研发及售后服务上。

8 与开题报告差异

根据开题报告专家意见，与国家生态环境标准名称方式相一致，并考虑到仪器实际，本标准由“便携式 VOCs 监测仪技术要求及检测方法”更改为 3 个标准，本标准为“环境空气和废气挥发性有机物便携式气相色谱仪技术要求及检测方法”。

9 参考文献

- [1] 环境保护部. 国家环境保护标准制修订工作管理办法（国环规科技〔2017〕1号）.
- [2] 环境保护部. 环境保护产品技术要求制订技术导则：HJ 2521-2012 [S].北京：中国标准出版社，2013.
- [3] 环境保护部.环境保护标准编制出版技术指南：（HJ 565-2010）[S].北京：中国标准出版社，2011.
- [4] BIANCHI A P,VARNEY M S, PHILIPS J. Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry[J]. J. Chromatogr, 1991,542: 413-450.
- [5] 生态环境部.制药工业大气污染物排放标准：（GB 37823-2019）[S].北京：中国标准出版社，2019.
- [6] Method for the determination of VOCs in ambient air using Tenax adsorption and GC/MS:U.S.EPA Method TO-1:2019[S].
- [7] The determination of VOCs in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and GC/MS:U.S.EPA Method TO-2:1999[S].
- [8] The determination of VOCs in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by GC:U.S.EPA Method TO-14A:1999[S].
- [9] The determination of VOCs in air collected in specially -prepared canisters and analyzed by GC/MS:U.S.EPA Method TO-15A:2019[S].
- [10] The determination of VOCs in air using active sampling onto sorbent tubes:U.S.EPA Method TO-17:1999[S].
- [11] New Source Performance Standards for Stationary Compression Ignition Internal Combustion Engines:U.S.EPA 40 CFR Part 60 :2005[S].
- [12] Determination of Nitrogen Oxides Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure):U.S.EPA 40 CFR Part 60 Appendix A :2005[S].
- [13] Specifications and Requirements for Portable Gas Analyzers:U.S. ASTM D6522:2012[S].
- [14] Periodic Monitoring Test Method For Measuring Oxygen, Carbon Monoxide and Oxides of Nitrogen From Stationary Sources (Multi-gas Portable Optical Bench Instruments) :U.S.EPA OTM 13:2002[S].
- [15] Determination of Nitrogen Oxides, Carbon Monoxide, and Oxygen Emissions from Natural Gas-Fired Engines, Boilers and Process Heaters Using Portable Analyzers:U.S.EPA CTM 030:2002[S].
- [16] Determination of Oxygen, Carbon Monoxide and Oxides of Nitrogen from Stationary Sources For Periodic Monitoring (Portable Electrochemical Analyzer Procedure:U.S.EPA CTM 034:2002[S].
- [17] Determination of Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources (Ultraviolet Instrumental Analyzer Procedure:U.S.EPA Preliminary Method 005:2001[S].

- [18] Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems-for gaseous, particulates and flow-rate monitoring systems:UK. Environment Agency Version 3.1:2008[S].
- [19] Stationary source emissions-Determination of mass concentration of sulphur dioxide - Reference method:German version EN 14791:2005[S].
- [20] Stationary source emissions-Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x)-Reference method: Chemiluminescence:German version EN 14792:2005[S].
- [21] Automated Measuring Systems and Analyzer for Sulfur Oxides in Flue Gas: JIS B7981:2002[S].
- [22] Automated Measuring Systems and Analyzer for Nitrogen Oxides in Flue Gas: JIS B7982:2002[S].
- [23] Stationary source emissions-determination of the mass concentration of sulfur dioxide-performance characteristics of automated measuring methods: ISO7935:2012[S].
- [24] Stationary source emissions-determination of the mass concentration of nitrogen oxides -performance characteristics of automated measuring methods:ISO10849:2012[S].
- [25] Stationary source emissions - Determination of mass concentration of sulphur dioxide - Reference method: EN 14791:2005[S].
- [26] Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x)-Reference method: Chemiluminescence: EN 14792:2005[S].
- [27] 王芳, 吴少清, 王巍. 环境空气中挥发性有机物监测技术综述[J]. 淮阴工学院学报, 2012, 20(5): 53-58.
- [28] 沈学优, 罗晓璐. 空气中挥发性有机物监测技术的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(1): 46-49.
- [29] 贾静, 李国傲. 热脱附-吹扫捕集-气相色谱质谱联用在大气挥发性有机物分析中的应用探索[J]. 分析试验室, 2012, 12: 017.
- [30] 钱津旺. 挥发性有机物的气相色谱分析研究[J]. 当代化工, 2012, 41(1): 108-110.
- [31] 许秀艳, 吕天峰, 梁宵 等. 便携式气质联用仪测定空气中挥发性有机物的方法研究[J]. 中国测试, 2009, 35(2): 83-85.
- [32] 吕怡兵, 孙晓慧, 付强. 便携式气相色谱-质谱仪测定空气中挥发性有机污染物的准确性[J]. 色谱, 2010, 28(5): 470-475.
- [33] 秦明友, 张新申, 康莉 等. 吹扫捕集气质联用法测定水中 4 种挥发性有机物[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(1): 93-96.
- [34] 张芹, 曾凡海, 王少青. 吹扫捕集/GC-MS 法测定水中 26 种挥发性有机物[J]. 西南大学学报 (自然科学版) ISTIC, 2013, 35(3).

方法验证报告

方法名称：环境空气和废气挥发性有机物便携式气相色谱仪
技术要求及检测方法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：中国环境监测总站

项目负责人及职称：梁宵（高级工程师）

通讯地址：北京市安外大羊坊 8 号院（乙） 电话：01084943051

报告编写人及职称：梁宵（高级工程师）

报告日期：2018 年 2 月 21 日

I 型 GC-FID 验证数据:

制造商		1
检出限 (nmol/mol)		最大 0.03
样品空白		<4 倍仪器检出限
定量重复性 (%)		1.43
线性误差 (%)		0.4
加标回收率		——
环境温度影响	高温影响 (%)	0.08
	低温影响 (%)	-0.12
电压影响	高压 (%)	——
	低压 (%)	——
平行性 (%)		1.02
定性重复性 (%)		0.03
记忆效应 (%)		——
注: “——”表示未开展。		

I 型 GC-MS 验证数据:

制造商		1	2	3
仪器检出限 (nmol/mol)		最大值 0.5	最大值 1.8	最大值 1.3
样品空白		小于 4 倍仪器检出限	小于 4 倍仪器检出限	小于 4 倍仪器检出限
定量重复性 (%)		4.6	29	9.6
线性误差 (%)		1.8	——	7.6
加标回收率		——	——	——
环境温度影响	高温影响 (%)	-0.75	——	——
	低温影响 (%)	1.5	——	——
电压影响	高压 (%)	1.35	——	——
	低压 (%)	1.5	——	——
平行性 (%)		4.4	——	——
保留时间重复性 (%)		0.2	3.1	2.6
记忆效应 (%)		——	——	——
MS 检测器		合格	——	——
质量准确度 (u)		0.5	0	0.03
质量分辨率		0.7	0.7	0.5
质量稳定性		0	0	0.03
注: “——”表示未开展。				

II 型 GC-FID 验证数据:

制造商		1	2	3
检出限 (nmol/mol)		最大值 9.73	最大值 1.12	最大值 0.08
样品空白		小于仪器检出限	小于仪器检出限	小于仪器检出限
定量重复性 (%)		2.64	0.14	2.1
线性误差 (%)		1.91	0.26	0.67
加标回收率		——	——	——
环境温度影响	高温影响 (%)	-0.77	0.13	0.21
	低温影响 (%)	0.38	-0.35	0.17
进样流量影响	高流量 (%)	3.88	2.31	0.08
	低流量 (%)	6.13	-1.75	-0.02
电压影响	高压 (%)	1.97	0.26	0.07
	低压 (%)	-0.99	0.21	-0.01
振动影响		2.62	——	-0.09
平行性 (%)		2.51	0.5	0.56
定性重复性 (%)		2.72	——	0.1
注: “——”表示未开展。				

II 型 GC-MS 验证数据:

制造商		1
检出限 (nmol/mol)		——
样品空白		小于仪器检出限
定量重复性 (%)		6.7
线性误差 (%)		7.3
加标回收率		——
环境温度影响	高温影响 (%)	——
	低温影响 (%)	
进样流量影响	高流量 (%)	——
	低流量 (%)	
电压影响	高压 (%)	——
	低压 (%)	
振动影响		——
平行性 (%)		——
定性重复性 (%)		1.6
记忆效应 (%)		——
MS 检测器		合格
质量准确度 (u)		0.03
质量分辨率		0.5
质量稳定性		0.03
注: “——”表示未开展。		