

长 江 三 角 洲 区 域 地 方 标 准

DB31/T 310002—2021
DB32/T 310002—2021
DB33/T 310002—2021

长三角生态绿色一体化发展示范区 挥发性有机物走航监测技术规范

Specification for Volatile Organic Compounds Cruise Monitoring
in Yangtze River Delta Ecological Green Integration Development Zone

2021-03-19 发布

2021-06-01 实施

上海市市场监督管理局
江苏省市场监督管理局
浙江省市场监督管理局

发布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法概述 1

5 试剂或材料 2

6 仪器和设备 2

7 监测方法 3

8 结果计算与表示 4

9 质量保证与质量控制 5

10 安全防护要求 5

附录 A （规范性） 挥发性有机物走航监测必测目标物 6

附录 B （规范性） 挥发性有机物走航监测选测目标物..... 7

参考文献 9

地方标准信息服务平台

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。

本文件由上海市生态环境局、江苏省生态环境厅、浙江省生态环境厅联合提出并组织实施。

本文件由上海市生态环境局、江苏省环境管理标准化技术委员会、浙江省环境保护标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：上海市环境监测中心、江苏省环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、浙江省生态环境科学设计研究院。

本文件主要起草人：车祥、裴冰、张珊、孙晓慧、徐志荣、宋兴伟、伏晴艳、黄银芝、张景明、洪正昉、巩宏平、宋钊、吴诗剑、李跃武、金丹、高松、林长青、胡玲、邓磊。

地方标准信息服务平台

长三角生态绿色发展一体化示范区 挥发性有机物走航监测技术规范

1 范围

本文件规定了挥发性有机物走航监测的方法概述、试剂或材料、仪器和设备、监测方法、结果计算与表示、质量保证与质量控制及安全防护要求。

本文件适用于长三角生态绿色一体化发展示范区（以下简称“示范区”）内环境空气、无组织排放废气的挥发性有机物走航监测工作。示范区范围覆盖上海市青浦区、江苏省苏州市吴江区和浙江省嘉兴市嘉善县。

长三角其他区域可参照执行。

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

GSB-07-3638-2019 氮气中57种VOCs混合气体标准样品

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 分析方法标准制修订技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 212 污染物在线监控（监测）系统数据传输标准

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 759 环境空气 挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法

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

3 术语和定义

GB 37822-2019界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

挥发性有机物 volatile organic compounds

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 37822-2019，3.1]

3.2

走航监测 cruise monitoring

利用车载式快速监测设备在行进中连续自动监测，结合定点监测，对污染物进行定性定量分析，并基于地理位置信息显示沿行进路线污染物空间连续分布。

4 方法概述

利用车载质谱及其他辅助设备,在行进时对环境空气、无组织排放废气进行连续自动监测,并根据地理位置信息,显示沿行进路线的挥发性有机物浓度空间连续分布,必要时辅以定点监测,完成定性、定量分析。

5 试剂或材料

5.1 高纯氮气

高纯氮气纯度应不小于 99.99%。

5.2 合成空气或除烃空气

合成空气或除烃空气纯度应不小于 99.99%。

5.3 标准气体

5.3.1 应配备包含附录 A 所规定的挥发性有机物的标准气体。应根据实际工作需要配备包含附录 B 所规定的挥发性有机物标准气体。

5.3.2 标准气体应满足国家对标准物质的相关要求,包括但不限于 GSB-07-3638-2019。

5.3.3 对于国家无相关标准物质要求的挥发性有机物,可根据实际工作需要,购买有证标准气体或在有资质的单位定制混合标准气体。

6 仪器和设备

6.1 质谱仪

使被测物质离子化,利用电磁学原理使各种离子按不同的质荷比分离并测量各种离子的强度,从而识别并对其进行定量的设备。包括进样单元、离子源、反应单元、真空单元、质量分析器及数据解析软件等单元。具备全谱扫描分析或选择离子扫描分析、谱库检索、实时显示空气污染组分等功能。

6.2 车载式大气采样系统

6.2.1 采用多支路采样总管时,采样总管应满足 HJ 654 中的要求,且挥发性有机物的采样支管应位于采样总管的最前部。

6.2.2 在不使用采样总管时,可直接用管线采样,管路应尽量短以减少对待测污染物的吸附,管路总长度应不超过 3 m。

6.2.3 采样管路应选用不释放有干扰物质且不与待测污染物发生化学反应的材料,如聚四氟乙烯、硼硅酸盐玻璃或硅烷化处理的不锈钢材料;采样管路宜对颗粒物进行过滤;采样管路应采取保温措施以避免采样管路内壁结露。

6.2.4 采样口应高出车顶不小于 0.2 m。

6.3 气体稀释系统

气体稀释系统的最大稀释倍数应不小于 1000 倍。

6.4 工控机

工控机应满足 HJ 212 要求,保障系统运行并将数据传输至上位平台。

- a) 通信接口:具备一路 RS-485 或 RS-232 或 USB 接口或以太网通信接口,用于与上位机通信;
- b) 存储要求:根据使用需求,能完整存储不少于 12 个月的所有参数监测数据和报警等信息;
- c) 抗干扰能力:具有防雷击、防电磁干扰、抗震动等能力;
- d) 电压稳定性:允许外部供电电压波动 $\pm 10\%$ 。

6.5 供电设备

电量应至少满足走航监测设备连续运行 4 h 以上。

6.6 车载卫星定位系统及电子地图

应配备车载卫星定位系统，在走航监测时记录经纬度坐标，并在地图上实时显示行进路径。车载定位系统定位精度在3 m以内。

6.7 气象监控系统

宜配备符合HJ/T 55中要求的气象参数实时测量与记录系统，能够测定环境温度和气压、相对湿度、风向和风速等气象参数，确定和记录气象适宜程度。相应气象参数的测量范围和精度满足HJ 194 要求。根据需要配备风廓线仪。

6.8 其他设备

根据需要配备挥发性有机物手工采样装置或其他挥发性有机物现场监测设备。

7 监测方法

7.1 仪器准备

7.1.1 校准曲线

7.1.1.1 依据相关环境质量标准、污染物排放或控制标准确定校准曲线范围，应有至少六个校准点（含零浓度点）且尽可能均匀的分布在线性范围内。

7.1.1.2 在仪器工作条件下，使用高纯氮气、合成空气或除烃空气，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测定，或者采用不同进样体积的方式进行分析测定，以目标化合物浓度及目标物特征离子峰响应建立坐标系，用最小二乘法绘制校准曲线。

7.1.2 重复性和仪器检出限

7.1.2.1 使用快速质谱方法分析测定的，连续通入 10 nmol/mol 标准气体 2 min，取最后连续 7 组检测数据。

7.1.2.2 使用气相色谱-质谱法分析测定的，参照 HJ 1010 方法实施，测试浓度为 10 nmol/mol。

7.1.2.3 按照 HJ 168 附录 A.4.2 及附录 A.1 计算相对标准偏差及仪器检出限。附录 A 规定的必测目标物以及至少 10 个附录 B 规定的选测目标物应满足相对标准偏差 $\leq 20.0\%$ ，仪器检出限 ≤ 10 nmol/mol。

7.1.3 准确度

7.1.3.1 使用快速质谱方法分析测定的，连续通入 40 nmol/mol 标准气体 2 min，取最后连续 7 组检测数据。

7.1.3.2 使用气相色谱-质谱法分析测定的，参照 HJ 1010 方法实施，测试浓度为 40 nmol/mol。

7.1.3.3 按照 HJ 168 附录 A.5.2 计算与理论浓度的相对误差。附录 A 规定的必测目标物以及至少 10 个附录 B 规定的选测目标物应满足相对误差小于 30%。

7.1.3.4 设备无法区分的一组分子量相同或相近的挥发性有机物，理论浓度为所用标准气体组分中所有与该分子量相同或相近成分浓度的数学加和。

7.1.4 空白

以高纯氮气、合成空气或除烃空气作为空白样品，按与样品分析相同步骤进行分析。要求空白样品中各待测污染物均应低于方法检出限。

7.1.5 试运行

启动监测设备和车辆，在周边开展小范围走航试验，确认车辆、采样系统、监测设备、气象监控系统等运行正常，工控机可正常上传监测数据，电子地图显示定位准确、无明显延迟。

7.2 监测方案制定

7.2.1 走航监测宜在风速 8 m/s 以下、无降水天气开展。

7.2.2 监测区域确定依据环境管理要求和解决实际环境问题需求，规划监测区域。掌握监测区域的企业分布及所属行业、道路分布状况、周边敏感区分布状况、盛行风向及恶臭异味投诉情况等。

7.2.3 在对目标区域开展挥发性有机物走航监测前，宜事先调查区域内涉及 VOCs 排放的污染源信息，包括但不限于污染源地理位置，涉及使用、产生或排放的挥发性有机物及其工艺环节、收集和净化装置、排放口设置等信息。有行业大气污染物排放标准的企业，宜重点关注行业特征污染物。

7.2.4 结合目标区域污染源分布和区域管理需求，规划走航监测路线。宜沿工业园区内部、边界、厂界或城市道路进行监测。根据需要，可参考 HJ/T 55 要求在目标污染源周边及其下风向处进行监测。需要进一步监测废气无组织排放情况、进行污染溯源时，可在厂区内部进行监测，在确保安全和符合区域管理要

求前提下，尽量靠近生产厂房或无组织排放源。

7.3 监测实施

7.3.1 按照规划路线开展走航监测，必要时可对路线进行适当调整。走航监测速度应满足每 25 至 35 m 可得到一组有效监测数据。

7.3.2 监测过程中发现所监测挥发性有机物浓度之和超过 $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或明显异味时，可在该点位附近进行巡查或停车定点监测至少 1 min。条件允许时，宜靠近疑似污染源开展监测。

7.3.3 记录监测点位 TVOC 或特别关注的污染物浓度最高值，以及对应监测时间、GPS 坐标、所处道路位置、污染物组分、气象特征等信息。结合 7.2.3 调研结果，初步判断污染源。

7.3.4 根据需要对污染点位进行复测。可利用其他挥发性有机物监测设备进行现场测定或手工采样带回实验室分析，具体方法应满足相关的国家、地方或行业标准。分析结果可与 7.3.3 所记录的信息结合进行综合分析，评估该监测点位的污染特征，进行污染源。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

8.1.1 离子源采用单光子电离（SPI）、质子转移反应（PTR）等技术，且气体样品不经色谱柱分离的监测设备，根据分子离子、准分子离子的质荷比定性。

8.1.2 离子源采用电子轰击源（EI）的监测设备，气相色谱-质谱联用模式时根据总离子流图上各峰的保留时间、离子碎片质量和相对丰度，在标准谱库中检索结构最为相似的有机物作为定性结果；采用直接进样 EI 质谱方法时，根据标准谱库的特征离子和丰度比，进行组分种类的定性。

8.1.3 因分子量相同或相近，或保留时间相近、结构相近而无法区分的物质，应结合 7.2.3 中调查得到的监测点位周边企业挥发性有机物使用情况，对定性结果进行判断。

8.2 定量分析

8.2.1 通过外标校准曲线法或内标校准曲线法进行定量分析。根据物质响应值和相应的校准曲线，计算得到环境空气中挥发性有机物的浓度，以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示。

8.2.2 对于在仪器上有响应、可定性分析，但标准气体中没有的挥发性有机物，优先选择分子量接近、结构接近或保留时间接近的物质作为参考物，进行半定量分析，或根据需求选取某一物质作为半定量参考物。半定量物质及参考物质应在结果报告中标注。

8.3 结果表示

8.3.1 本文件所使用的浓度单位均为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。当测定结果小于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留小数点后一位；当测定结果大于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留至个位数。报告中应列出所有监测到的挥发性有机物。

8.3.2 按式（1）加和所监测到的 VOCs 质量浓度，计算挥发性有机物总浓度，计算时某一分子量物质浓度不得重复计算。

$$c_t = \sum c_w \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c_t ——挥发性有机物总浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

c_w ——挥发性有机物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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

$$c_w = c_v \times \frac{M}{V_m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

c_w ——挥发性有机物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

c_v ——挥发性有机物的体积浓度，nmol/mol；

M ——摩尔质量，g/mol；

V_m ——标准状况下的气体摩尔体积，取 22.4 L/mol。

8.3.4 走航监测完成后绘制走航路径上的所监测挥发性有机物总浓度或单项、多项 VOCs 污染物浓度分布图，污染物浓度高低由颜色区分。标注走航监测区域名称、主要道路名称、方向、时间、图例。可根据工作需求，在污染点位旁进行注释，如位置、TVOC 浓度、气象参数及适宜程度、主要污染物名称及浓度、上风向企业、潜在污染源等信息。

8.3.5 挥发性有机物总浓度走航监测图的颜色分级宜如表 1 所示区分为 7 级，或按仪器说明书显示：

表 1 挥发性有机物总浓度-颜色分级

挥发性有机物总浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	显示颜色	RGB 值
0~200	绿色	0,255,0
200~400	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
大于等于 4000	紫色	85,26,139

9 质量保证与质量控制

9.1 每次走航监测前、后应按照 7.1.3 要求开展准确度检查，检查结果应符合相应要求。若走航监测前准确度检查不合格，则应及时查找原因，修正或重新建立校准曲线，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参考。

9.2 按仪器说明书要求或工作需求对质谱进行调谐与校准。如对离子源及质量分析器进行维护、更换，完成后必须调谐与校准。

9.3 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 $\pm 5\%$ 。

9.4 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。

9.5 气体稀释系统中的流量计或压力计应选用通过国家或省级计量检定、溯源的基准流量计或压力计，并按计量检定规程的要求进行周期性检定。流量计应至少每季度使用标准流量计进行单点检查。

9.6 应对走航监测设备采取防震措施。

10 安全防护要求

10.1 优先保障行车安全。沿城市或工业园区内部道路开展走航监测，以较低车速行驶或临时停车时，应通过开启危险报警闪光灯或鸣笛等方式对周边车辆进行警示；沿高速公路进行走航监测的，确保行车安全前提下参考 7.3.1 中的要求。

10.2 在园区或企业厂区内开展走航监测时，应遵守园区及企业的安全生产管理要求，应对车辆安装防爆设施。

10.3 应注意监测车内人员的安全健康防护。根据工作需要配备口罩、防护服、防毒面具等装备，采样监测废气不应直接排放至车内。

附录 A

(规范性)

挥发性有机物走航监测必测目标物

本文件7.1.2及7.1.3中要求的必测目标物见表A.1。

表A.1 挥发性有机物走航监测必测目标物

序号	化合物名称	摩尔质量 g/mol	CAS No.
1	苯	78	71-43-2
2	甲苯	92	108-88-3
3	苯乙烯	104	100-42-5
4	邻-/间-/对-二甲苯、乙苯	106	95-47-6、108-38-3、 106-42-3、100-41-4

附 录 B

(规范性)

挥发性有机物走航监测选测目标物

本文件7.1.2及7.1.3中要求的选测目标物见表B.1。

表B.1 挥发性有机物走航监测选测目标物

序号	化合物名称	摩尔质量 g/mol	CAS No.
1	甲醇	32	67-56-1
2	乙腈	41	75-05-8
3	乙醛	44	75-07-0
4	二甲胺	45	124-40-3
5	甲硫醇	48	74-93-1
6	丙烯腈	53	107-13-1
7	丙烯醛	56	107-02-8
8	1-丁烯、顺-/反-2-丁烯、异丁烯	56	106-98-9、590-18-1、 624-64-6、115-11-7
9	丙酮	58	67-64-1
10	甲硫醚	62	75-18-3
11	2-丁酮	72	78-93-3
12	二氯甲烷	85	75-09-2
13	正己烷	86	110-54-3
14	乙酸乙酯	88	141-78-6
15	乙硫醚	90	352-93-2
16	二甲基二硫醚	94	624-92-0
17	环己酮	98	108-94-1
18	1,1-/1,2-二氯乙烷	99	75-34-3、107-06-2
19	甲基丙烯酸甲酯	100	80-62-6
20	甲基异丁基酮	100	108-10-1
21	正庚烷	100	142-82-5

表 B.1 挥发性有机物走航监测选测目标物（续）

序号	化合物名称	摩尔质量 g/mol	CAS No.
22	氯苯	112	108-90-7
23	正辛烷	114	111-65-9
24	乙酸丁酯	116	123-86-4
25	三氯乙烯	130	79-01-6
26	邻-/间-/对-二氯苯	147	95-50-1、541-73-1、 106-46-7
27	十一烷	156	1120-21-4
28	十二烷	170	112-40-3
29	1,2,4-三氯苯	181.5	87-61-6

地方标准信息服务平台

参 考 文 献

- [1] DB31/933 大气污染物综合排放标准
 - [2] DB31/2015 恶臭（异味）污染物排放标准
-

地方标准信息服务平台

地方标准信息服务平台