《大气VOCs走航自动监测技术规范

（征求意见稿）》河南省地方标准编制说明

《大气VOCs走航自动监测技术规范》

标准编制组

二〇二三年五月

**目 录**

[一、编制的目的和意义 1](#_Toc1823)

[（一）编制目的 1](#_Toc27424)

[（二）标准制定的必要性 1](#_Toc1363)

[1. 环境管理工作的需要 1](#_Toc10696)

[2. 相关生态环境标准需求 2](#_Toc21035)

[3. 提高生态环境监测水平 4](#_Toc2795)

[二、工作简况 5](#_Toc12646)

[（一）任务来源 6](#_Toc22643)

[（二）编制原则和依据 6](#_Toc11713)

[1. 指导思想 6](#_Toc16548)

[2. 基本原则 7](#_Toc14601)

[3. 编制依据 7](#_Toc16482)

[（三）拟采用的研究方法和技术路线 8](#_Toc3502)

[1. 研究方法 8](#_Toc7415)

[2. 技术路线 8](#_Toc26118)

[（三）工作过程 10](#_Toc20678)

[三、国内外研究进展 11](#_Toc32425)

[（一）VOCs走航监测技术研究进展 11](#_Toc10953)

[1. 国外研究进展 12](#_Toc17535)

[五、采标情况 36](#_Toc7885)

[六、重大分歧意见的处理 36](#_Toc21631)

[七、 与有关的现行法律、法规、和强制性国家标准的关系 36](#_Toc29899)

[八、标准实施的建议 37](#_Toc25136)

[九、其他应于说明的对象 37](#_Toc14289)

**一、编制的目的和意义**

（一）编制目的

目前，国家和河南省相关政策都将走航监测作为挥发性有机物（以下简称VOCs）污染问题排查的重要手段。2019年生态环境部印发的关于《重点行业挥发性有机物综合治理方案》（环大气〔2019〕53号）的通知中，首次提出了开展走航监测的要求。《方案》提出加大工业园区和产业集群VOCs综合治理，提升工业园区和产业集群监测监控能力，加快推进重点工业园区和产业集群环境空气质量VOCs监测工作。2020年6月，生态环境部印发的《2020年挥发性有机物治理攻坚方案》（环大气〔2020〕33号）中提出了由生态环境部组织重点区域各省（市）对重点工业园区和企业集群开展走航监测，排查突出问题，评估VOCs整治效果，截至目前，河南省省级环境监测部门及多地地方环保部门已采购相关走航辆并开展走航监测。本规范编制的目的在于规范河南省范围内VOCs走航基础要求、实施方案、数据判定、质量控制、运行维护等措施，确保VOCs走航的规范性、科学性及监测数据质量，为河南省大气污染防治、臭氧及细颗粒物协同管理提供支撑。

（二）标准制定的必要性

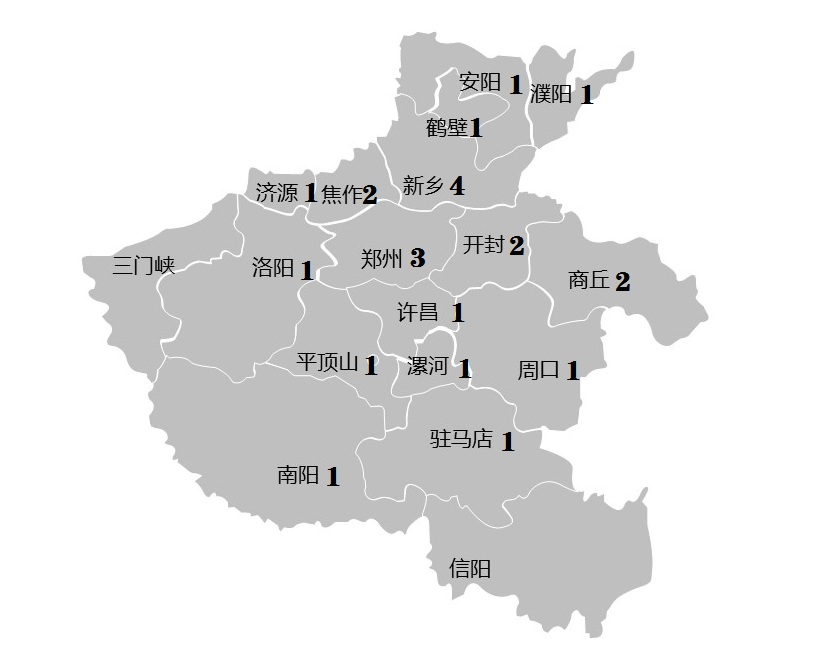
1. 环境管理工作的需要

“十四五”以来，河南省推出一系列政策措施，如《河南省2021年夏季臭氧与PM2.5污染协同控制攻坚实施方案》（豫环攻坚办〔2021〕21号）、《河南省2022年大气污染防治攻坚战实施方案》、《河南省“十四五”生态环境保护和生态经济发展规划》等，均提出要开展VOCs走航监测，发挥走航监测在大气VOCs精细化管控、联合执法中的支撑、服务、引领作用。相对于实验室手工监测和固定站自动在线连续监测，大气VOCs走航自动监测利用车载快速质谱技术，调查一定区域范围VOCs时空分布及趋势，同步识别潜在排放源。相比固定站点在线监测，走航监测机动性强，能够快速掌握VOCs的动态空间分布及其污染特征，是对排放源的环境空气影响进行跟踪溯源的重要技术手段，也是环境空气自动监测固定站在管理需求数据支持上不足的一种技术手段补充。

我省目前有29家化工类产业集聚区和18家专业化工园区，根据“十四五”规划，到2025年，化工园区产值将占行业总产值70%以上，涉及石化、煤化、农药、涂料等多个领域。走航监测作为我省进行VOCs排放监管的重要手段，亟需出台相关技术规范指导工作开展，更好地服务于管理需求，进而为我省臭氧污染防治攻坚战提供技术支撑。

2. 相关生态环境标准需求

大气VOCs走航监测由于其快速响应、精准锁定污染源等优势，近年来得到快速发展，在实际监测工作中已有大量成熟的运用。截至2023年，省生态环境监测和安全中心及18个省辖市（示范区）生态环境局采购或购买服务的VOCs走航监测车数量为27辆，各县（区、市）级生态环境局同样采购或购买服务的VOCs走航车辆数辆，具体情况见图1。其中省中心3辆VOCs走航监测车（包括购买服务），2020-2022年累计走航300多天，走航范围覆盖18个省辖市、部分县（市、区）以及部门乡镇，在臭氧专项防控、秋冬季专项行动、冬奥会保障等工作中及时提供了数据支持；新乡市共有VOCs走航监测车4 辆，2019 年至今，共在所辖区域内的23个工业园区开展走航监测，发现问题点位 478个（次），参与执法联动 61次，有效实现了对涉VOCs 企业的精准监管。



**图1 河南省走航车采购情况分布图**

目前，在我国现行的挥发性有机物监测技术规范、标准体系中，仍然主要侧重于传统的手工采样监测和连续自动监测，VOCs走航监测仍是薄弱环节。目前已有的大气VOCs走航监测相关的技术规定或规范仅有三个：一是中国环境监测总站于2021年下发的《《环境空气 挥发性有机物的测定 车载式双通道质谱仪法》和《环境空气 挥发性有机物的测定 车载式单光子电离-飞行时间质谱法》，但主要是对两种监测方法进行了统一规定，未上升到标准规范的高度，在地方实际工作中，个别型号的设备存在难以参照执行的情况；二是长三角区域于2021年5月发布了统一的地方标准《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》（DB31T 310002-2021），但着重在监测方法、结果计算、质量保证体系方面加以指导，没有规定各类型走航监测设备统一的运行维护操作、数据有效性的判定等内容。而VOCs走航监测技术规范、标准体系在河南省更是完全处于空白状态。

针对VOCs走航监测技术缺少技术规范，走航监测实施方案、数据有效性判定方法不一致，不同设备之间数据缺乏可比性等问题，亟需制定相关技术规范，对大气VOCs走航监测工作进行规范化和标准化。

3. 提高生态环境监测水平

随着我省各地对VOCs走航监测认识逐渐深入，工作开展频次日益加密，在工作中也集中暴露了最突出的问题：即由于缺乏设备统一的技术规范和相关方法标准，不同品牌设备原理特点差异较大、监测质量控制和质量保证不到位，数据可比性较差，数据准确性也尚未得到系统验证，为此大量的不同区域走航数据，系统和关联性分析难以成为体系，目前应用更多的局限于较为分散的、对区域污染排放线索定性“侦查”，区域性VOCs排放研究和更精准的服务管理由于数据质量问题受到限制。具体为：

（1）质量控制措施未标准化：由于缺乏统一的质量控制方法和要求，目前各型号仪器使用的质控措施均以仪器厂商提供的使用手册为简单依据，缺少从规范层面明确规定的质量控制要求，仪器产生的监测数据准确性及有效性缺乏规范要求；不同走航设备在同一时间、同一地点，分析结果存在较大差异，设备的定量准确性亟待改善。且因没有相关标准，定量数据无法用作污染物超标判定依据。

（2）数据准确性有所偏差：受设备原理和性能所限，多个监测污染物因子存在干扰，在较复杂污染情况下，仪器可能出现定性错误，仍需借助人工经验判断和其他参考信息，这对监测执法联动时判断污染来源带来一定困难；走航监测实施方案不一致，难以实现执法口径统一。

（3）数据一致性尚待验证：不同型号不同设备在多次走航监测任务形成的区域污染分布状况难以进行对比和综合分析，难以利用多套设备在短时间内得到大范围的污染时空分布数据。

因此，亟需制定技术规范，在仪器校准、仪器使用、质量控制、数据分析等各环节都统一规定，实现监测作业的规范化，从而提高走航监测数据的一致性和通用性，为提高我省生态环境监测水平，实现精准朔源、助力臭氧削峰提供数据支撑。

**二、工作简况**

（一）任务来源

2020年以来，生态环境部陆续发布《2020年挥发性有机物治理攻坚方案》（环办便函〔2020〕141号）、《关于加强挥发性有机物监测工作的通知》（环办监测函〔2020〕335号）、《“十四五”生态环境监测规划》（环监测〔2021〕117号）等文件，要求各省做好VOCs监测工作，并充分利用VOCs走航监测先进技术，切实做好污染防治攻坚支撑保障。

随着河南省各地环保部门陆续开展VOCs走航监测工作，急需实现走航监测的标准统一，保证监测质量，使环境空气VOCs走航监测技术更好地服务于我省的大气污染防治攻坚工作，河南省生态环境监测和安全中心申请承担《大气VOCs走航自动监测技术规范》的制定工作。

2022年8月，河南省市场监督管理局发布了《关于下达 2022 年河南省地方标准制修订计划的通知》（（豫市监函〔2022〕53号）），大气VOCs走航自动监测技术规范正式立项，项目编号为20221110037，标准编制任务由河南省生态环境监测和安全中心承担。

（二）编制原则和依据

1. 指导思想

积极贯彻执行党中央、国务院、省委、省政府关于打赢打好污染防治攻坚战的决策部署，以加强大气VOCs排放管控、改善环境质量为目标，与我省环境管理需求相适应，规范我省VOCs走航自动监测工作，提升走航监测数据的可比性、一致性，科学制定大气VOCs走航自动监测技术规范，为推动全省臭氧污染“削峰降频”、打赢臭氧污染防治攻坚战提供科技标准支撑。

2. 基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求进行编制。

（1）实施可行性原则。广泛了解国内外走航现状，在了解华中地区应用现状、总结省内大气VOCs走航监测工作经验为基础，以满足我省大气VOCs走航监测工作和环境管理部门需求为目的，不断深入研究和完善，保证本标准的可行性和适用性。

（2）同类标准比较原则。本标准制定将参考国家已出台的相关标准以及长三角地区已出台的地方标准，通过横向比较提高标准的合理性。

（3）结合本地区实际的原则。根据河南省大气VOCs走航自动监测开展情况以及实际需求，使本地方标准制定实施符合我省的现状。

（4）多方参与原则。标准制定中将采取多种方式，听取政府、行业、企业、专家、公众、环境管理部门等意见，兼顾各方利益诉求，以保证标准的科学性、针对性、可操作性。

3. 编制依据

本次编制主要参考国家、省有关法律法规及相关政策要求，结合河南省自身VOCs走航现状及相关测试结论进行，主要参考政策性文件包括《关于加强挥发性有机物监测工作的通知》环办监测函〔2020〕335号、《关于开展夏季挥发性有机物走航监测的通知》（监测函〔2020〕23号）、《2020年挥发性有机物治理攻坚方案》环办便函〔2020〕141号等，主要参考规范包括《环境空气 挥发性有机物的测定 车载式双通道质谱法》、《环境空气 挥发性有机物的测定 车载式单光子电离-飞行时间质谱法》、《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》等。

（三）拟采用的研究方法和技术路线

1. 研究方法

（1）文献资料调研。对国内外相关的标准、规范或技术规定进行全面调研，同时掌握市面上主流品牌型号走航监测设备的技术特点、运维要点和质量控制要求，并加强与其他先进地区和应用单位的沟通交流。

（2）开展研究和试验。调研后，提取通用的运维和质控技术规定，并对数据合理性的判断、运维和质控要求等做系统性研究；用不同方法的走航监测设备对挥发性有机物混合标准气体样品进行分析，开展分析测试方法研究（准确度、精密度等），并确定车载式快速质谱监测系统基本监测因子。

（3）形成技术规范。在研究和数据分析汇总的基础上，归纳总结，对规范草案进一步补充完善，形成规范文本和编制说明的征求意见稿，并根据专家意见不断修改完善，形成全省通用的规范。

2. 技术路线

本研究技术路线如下：

背景调研

文献资料调研

国内外相关分析方法调研

走航监测设备调研

材料及设备准备

相关

标准方法研究及论证

分析测试方法研究

质量控制与质量保证

标准气

走航监测质谱仪

分析时间

检测

浓度

检出限

标准曲线

准确度

精密度

方法验证及数据汇总

形成标准草案及编制说明

**图2 技术路线图**

（三）工作过程

第一阶段：成立编制组

2022年8月河南省市场监督管理局《关于下达 2022 年河南省地方标准制修订计划的通知》（豫市监函〔2022〕53号）下达后，河南省生态环境监测和安全中心组织成立了规范编制组，形成了《大气VOCs走航自动监测技术规范》初稿并报批。编制组成员为多年从事环境空气自动监测、走航监测的高级工程师及工程师，具备丰富的VOCs走航监测、环境空气自动监测工作经验，具备较好的研究基础。

第二阶段：全面调研

根据《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）的相关规定，编制组对国内外相关标准和文献资料进行了检索、查询和收集，调研了主要国家及国际化标准组织等，与国内主流VOCs走航监测厂家进行了交流沟通，并对省内已有大气VOCs走航监测设备的典型地市开展了现场调研，分别到郑州、新乡、安阳等城市进行座谈调研。

第三阶段：确定标准编制的技术路线及测试方案

基于标准、文献调研、相关走航自动监测仪器设备的原理方法和监测工作需求的广泛、深入研究，编制组提出了标准定制工作方案，同时确定了规范编制的技术路线及测试方案，研究内容包括：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、试剂和材料、仪器与设备、监测要求、质量保证和控制、数据采集与有效性判别、运行维护以及相关规范性和资料性附录。

第四阶段：进行开题论证

编制组通过对现有资料进行全面梳理，分析了河南省大气VOCs走航自动监测技术应用现状，分析了标准制定的必要性和标准制定思路、内容，编制完成了《河南省大气VOCs走航自动监测技术规范开题报告》，并于2022年12月29日，在省生态环境厅监测处、科技处组织下，邀请中国环境监测总站、焦作市生态环境监测中心、郑州大学、华北水利水电大学、郑州轻工业学院等相关专家完成了开题论证。

第五阶段：开展测试、研究、对草案文本和编制说明进行修改完善

2023年1月-4月，编制组根据开题论证会的专家意见和建议，同时邀请新乡市生态环境监测中心进一步开展仪器测试、数据收集和汇总分析工作，期间先后多次组织标准编制研讨，对标准的内容进行了集中研讨，对草案进行修订，形成了《大气VOCs走航自动监测技术规范》（征求意见稿）和《大气VOCs走航自动监测技术规范准编制说明》（征求意见稿）。

**三、国内外研究进展**

（一）VOCs走航监测技术研究进展

近年来，走航监测技术作为在环境空气监测领域一种新技术手段已越来越受到关注，技术研发和探索应用不断拓展。该技术将精密监测仪器搭载于移动车，车辆行进过程中连续监测行进点位的VOCs污染信息，并将各点位VOCs污染数据与地理位置对应。通过走航监测，可快速绘制大面积区域VOCs污染地图，直观地看出重污染点位，是一种高时空分辨率高的VOCs监测技术。

VOCs走航监测要求设备须具有秒级的分析速度，能够快速进行定性定量分析，以绘制实时走航图。目前，主要采用质谱技术应用于VOCs走航监测，包括软电离获得准分子离子峰、硬电离分析离子碎片的方式进行。

单光子电离-飞行时间质谱（SPI-TOFMS)及质子转移反应质谱法（PTR-MS）等均属于软电离质谱技术，电离VOCs时主要得到（准）分子离子峰，质谱图基本无碎片峰重叠，可以通过质荷比（m/z）和峰面积对多种目标物进行快速定性和定量分析。

气相色谱质谱联用（GC-MS）则主要通过电子轰击源（EI源）等离子源进行硬电离，获得分子离子及化学键断裂或分子重组之后的离子碎片，通过质谱检测器按质荷比m/e大小分离，经过计算机处理绘制质谱图进行定性定量分析。

1. 国外研究进展

美国EPA方法中测定环境空气中挥发性有机物的标准方法有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SUMMA罐/冷冻预浓缩/GC法，该方法不限检测器，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。

**表1 美国VOCs标准主要监测方法**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **方法类别** | **方法** | **目标化合物** |
| TO-1 | Tenax 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 |
| 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VOC |
| TO-17 | 吸附采样管主动式采样热脱附-GC-MS 方法测定环境空气中的挥发性有机物 | 同TO-15 |

欧洲环境保护署为更加规范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，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。欧盟VOCs的主要监测方法标准见表2。

**表2 欧盟VOCs标准主要监测方法**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **方法类别** | **方法** | | **目标化合物** |
| 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，然后热脱附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，然后热脱附GC 分析 | 卤代烃 |
| TGN M16 | 工业废气排放VOCs 测量 | | - |

上述监测方法均为实验室分析方法。国外移动观测质谱的研究团队主要集中在欧美国家，这些研究机构有德国的BRUKER公司、瑞士的TOFWORK公司、奥地利的ION-ICON公司、英国的KORE公司。德国BRUKER的车载质谱是移动气相色谱质谱联用仪（型号MM2），是一款便携式的GC-MS；瑞士TOFWORK公司的车载质谱是小精灵系列（VocusEif）质谱，该质谱是质子转移反应飞行时间质谱（PTR-MS）；奥地利ION-ICON公司的PTR-TOF4000是目前体积最小、质量最轻、具有较高分辨率的质子转移反应飞行时间质谱，其原理与中科院技术相同，只是质谱不同；英国的KORE公司的走航质谱是Kore PTR 3c：PTR-TOF-MS，该质谱是质子转移反应质谱，该型号是一款紧凑型质谱。

虽然国外质谱技术起步早、仪器性能水平较高，但近年来国产质谱技术水平有了很大提升，且为适应我国本土环境污染问题，国产厂商已开发了多种质谱技术应用于环境空气VOCs监测、污染源监测、现场应急监测等不同场景，能够满足目前大气污染防治工作的需要。

2. 国内研究进展

VOCs既是臭氧的前体物，也是PM2.5的重要前体物和参与物，同时，大部分VOCs具有较强的毒性，可能对环境和人类健康造成不利影响。VOCs的排放方式主要分为有组织排放和无组织排放，监测分析方法主要分为离线和在线两种方式：

（1）离线分析方法需采用苏玛罐、吸附管或气袋等在现场人工采样，再带回实验室分析，该方法具有分析结果准确度高、灵敏度好等优点，但其分析过程人工成本高、耗费时间长，失去了监测的时效性，无法满足对区域VOCs 浓度的时空变化进行实时监测。

（2）在线分析方法主要采用GC、GC-FID或GC-MS的检测方法，对不同环境下的VOCs进行实时监测，可弥补离线分析的不足，其最大的优势是时效性高。其中GC-MS 既有气相色谱法对VOCs的准确定量能力，也有质谱法对VOCs的定性能力，具有灵敏度高、分辨率高、检出限低等优点。在线分析方法又可分为固定在线监测方法和移动在线监测方法。

我国目前环境空气中有机物的监测方法主要包括苯系物的测定方法、挥发性有机物的测定方法、醛酮类的测定方法和卤代烃的测定方法，分析方法包括气相色谱法、液相色谱法和气质联用法等。其中关于环境空气中VOCs测定的标准分析方法分别是：《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 644-2013)、《环境空气 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》（HJ 645-2013）、《环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅里叶红外仪法》(HJ 919-2017)、《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)、《环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法》（HJ 604-2017）、《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附—气相色谱法》（HJ 583-2010）、《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 584-2010）、《空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》（HJ 683-2014）。

固定监测方法有较多局限性，如有研究者通过对固定源VOCs在线监测研究，认为采用富集浓缩的技术手段对厂界VOCs浓度监测，存在系统建设和运行成本高的问题，建议用飞行质谱移动监测技术作为辅助手段，明确企业责任。对石化企业挥发性有机物无组织排放监测技术，提出了点、线、面的监测体系，但也有不足，点监测技术覆盖空间有限，且成本高，线监测技术分辨能力不足，一般只有总浓度，面监测技术适合短期或瞬态的排放监测，不适合长期的在线监测。

移动在线监测方法又可以分为移动定点监测和走航监测两种方式：移动定点监测是将实验室设备固定于车载平台，监测车到达现场后开启仪器设备进行监测；走航监测是通过车载（也有船载、机载和星载等多种平台的走航监测方式）的质谱仪器、传感器设备或傅里叶红外设备等设备，对环境空气进行边走边测，同时软件系统实时展示地理信息与物质浓度信息的三维污染地图，从污染地图上就能够很直观地看到区域及企业污染物排放情况，该技术逐渐趋于成熟，具有便捷、快速的特点，主要应用于环境污染快速排查、突发环境事件应急、大型赛事空气保障等场景。

走航监测技术基于分析设备原理不同，可实现大气中不同因子的实时监测，通过大量调研发现，其目前已有较多研究。通过这些研究以及其他省份走航技术的应用来看，国内的VOCs走航监测质谱主要是以车载快速质谱为主。

对快速质谱硬件和应用研发、以及商品化开发，起步较早的是安徽光机所研制的质子转移反应质谱四极杆质谱仪（PTR-MS），在与EI电离集合，双极四极杆检测和液态进样等方向取得了众多独创性成果，中科院也是国内首个掌握质子转移反应技术的团队，2018年开始了小型化车载PTR-MS研制，并用于环境走航监测，到目前为止已在全国多个地区进行了走航监测实验，PTR-MS具有测量频率较高，检测限较低的特点

暨南大学周振团队主要研究的质谱技术是单光子电离飞行时间质谱（SPI-TOFMS)，是国内较早研究SPI-TOFMS的团队之一。他们自2007年起，研制了大气压基质辅助激光解析离子源，在飞行时间质谱的基础之上不断优化离子源和进样系统，增强了仪器的灵敏度和检测限，同时也积极探索质谱仪器的产业化。广州禾信的SPI-TOFMS为了增强仪器的检测性能，专门设计了PDMS膜进样系统，虽然增加了仪器响应时间，但是在提高了仪器灵敏度同时也降低了仪器抽真空时间，SPI-TOFMS具有无需载气、测量频率较高，检测范围宽，功耗低等特点。

杭州谱育等厂家将便携式气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)部署在车内，通过“双通道”进样获得走航过程的大致信息，并结合停车定点测量作为补充，可辅助区分同分异构体和分子质量相同的挥发性有机物，以实现对挥发性有机物准确定性定量的目的，但也因此牺牲了响应时间和监测效率。

据不完全统计，现市面上号称适合走航应用的大大小小厂商的仪器种类已接近两位数，详见表3。同时，国内有超过100台搭配不同厂商和型号仪器的走航车在国内多个市区或园区等重点地区进行为期一到四年不等的常态化走航任务。

**表3 国内主要VOCs走航质谱分析仪**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **仪器厂商** | **仪器型号** | **电离源** | **方法原理** | **进样方式** | **分离能力** | **定性能力** | **质量分析器** |
| 杭州谱育科技发展有限公司 | EXPEC 3500 Plus | EI源 | 直接质谱分析和气质联用分析 | PDMS膜/直接进样 | 气相色谱分离 | 质谱特征离子峰，结合NIST谱库双重定性；  色谱保留时间辅助定性 | 离子阱质谱 |
| 北京博赛德科技有限公司 | HAPLINE | PDMS膜 | 质谱特征离子峰，结合NIST谱库双重定性；  色谱保留时间辅助定性 | 四极杆质谱 |
| 河北先河环保科技股份有限公司 | XHMVOC7000 |
| 广州禾信仪器股份有限公 | SPIMS-2000 | 单光子电离源（SPI） | 直接质谱分析 | PDMS膜  进样 | 无分离能力 | 分子离子峰定性或加氢峰定性 | 飞行时间质谱 |
| 安徽科创中光科技有限公司 | PTR-QMS | 质子转移反应离子源  （PTR源） | 直接进样 | 无分离能力 | 四极杆质谱 |
| 北京三清互联科技有限公司 | WERK  PTR-TOF | 飞行时间质谱 |
| 上海磐合科学仪器股份有限公司 |
| 北京雪迪龙科技股份有限公司 | MS-200 |
| 聚光科技（杭州）股份有限公司 | TOFMS-100 |

（二）国内外相关标准制定情况

目前国内有3项关于走航监测的标准：

《环境空气 挥发性有机物的测定 车载式双通道质谱仪法》（总站应急字〔2021〕230号）：适用于突发环境事件应急监测及环境空气监测中苯、甲苯等32种挥发性有机物的快速定性定量分析。突发环境事件应急监测及环境空气监测中出现的其他挥发性有机物经过方法验证亦可采用本方法标准，其他未获得标准曲线的物质现场可采用定性半定量方式测定。

《环境空气 挥发性有机物的测定 车载式单光子电离-飞行时间质谱法》（总站应急字〔2021〕230号）：适用于环境空气、无组织废气中甲苯等77种挥发性有机物的现场应急监测，以及筛查、普查等先期调查工作，其他挥发性有机物如果通过方法适用性验证，也可采用本方法测定。在突发环境事件应急监测或实际需要时，77种挥发性有机物以外的化合物，也可采用本方法进行初步定性和浓度估算。

《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》（DB31T 310002-2021）：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、结果计算和表示、质量保证与质量控制及安全防护要求。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。

**四、主要内容确定**

（一）适用范围的确定

本规范适用于河南省范围内VOCs走航监测的开展，结合相关规范及主要内容，确定该部分为：“本标准规定了利用大气挥发性有机物走航监测技术同步测定挥发性有机物并显示空间分布的走航设备配置要求、监测要求、质量保证与控制、运行维护等内容。本文件适用于河南省区域内环境空气、无组织排放中的挥发性有机物走航监测工作。”

（二）规范性引用文件的确定

本规范结合现有走航车搭载监测设备情况、管理需求，是对走航工作要求的完善和补充，与现有相关规范具有较好的匹配性，其中仪器与设备、监测要求、质量控制和管理等部分引用或借鉴了相关标准，具体包括：《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168）、《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ 194）、《大气污染物无组织排放监测技术导则》（HJ/T 55）、《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）、《挥发性有机物无组织排放控制标准》（GB 37822-2019）、《氮气中57种VOCs混合气体标准样品》（GSB-07-3638-2019）、《污染物在线监控(监测)系统数据传输标准》（HJ 212）、《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 654）等国标和环境汗液标准。

（三）术语与定义的确定

标准规定了“会发现有机物”、“走航监测”和“高值点位”3个术语：

挥发性有机物 volatile organic compounds (VOCs）：本规范中VOCs的定义参考GB 37822-2019制定，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。

走航监测 cruise monitoring：该术语暂无引用，本规范规定为：利用车载式快速监测设备在行进中进行连续实时进样分析，结合地理位置信息并显示污染物时空分布的监测技术，结合定点监测对污染物进行定性定量分析。

高值点位 High value point：该术语暂无引用，结合历史走航监测经验、管理需求、走航产生时空分布图像信息，本规范规定为：走航监测过程中，结合监测区域产业结构及走航过程中的平均采样浓度，确定高值浓度限值，原则上为平均浓度的3倍及以上点位，高于该限值的监测点位，经过确认无误后，定为高值点位。

（四）仪器与设备

1. 车载式快速质谱监测系统

VOCs走航监测的主要目的是监测大气中VOCs的组分及浓度水平，主要使用质谱检测器，包括飞行时间、MS等，本规范根据质谱系统的基本结构及工作流程，规定主要监测设备为车载式快速质谱监测系统，通过质谱分析器在车辆行进过程中对环境空气进行自动监测，车载式快速质谱监测系统包括进样系统、离子化器、真空单元、质量分离器及数据解析软件。

2. 车载式大气采样装置

根据大气自动监测相关规范HJ 654的要求，采样装置应链接紧密，避免漏气。采样管路应尽量短以减少对目标化合物的吸附，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，一般以聚四氟乙烯、硅烷化处理的不锈钢管等为制作材料。采样头应防止雨水和粗大的颗粒物落入总管，同时应避免鸟类、小动物和大型昆虫进入。，同时采样头的设计应保证采样气流不受风向影响，稳定进入采样装置。采样口应高出车顶不小于0.2m，管路总长度应不超过3m。

3. 卫星定位系统

走航监测需生成挥发性有机物的监测数据并能够结合GIS信息显示空间分布，确定浓度高值区域，故本规范规定走航监测需配备GPS/北斗卫星定位系统，定位精度在3m以内。

4. 气体稀释系统

主要用于监测设备的质量控制中所需要的各类气体的配置，使用质量流量计分配标准气体及空白气体（氮气）的比例，稀释标准气体，由于标准气体浓度为1μmol/mol，日常质控为ppb级别，故最大稀释倍数可达1000倍，稀释倍数精度0.5%。

5. 气象监测系统

走航监测应配备气象监测系统，能测定环境温度、气压、风速、风向和相对湿度等气象参数，用于走航后监测数据的进一步分析，确定污染源方位等信息。

（五）仪器与设备

1. 预调查

走航监测过程具备随机性、不确定性，因此在对目标区域开展走航监测前，走航方案的确定十分重要，应事先调查区域内污染源相关信息，包括但不限于周边企业类型、单位名称，原材料、中间体、产品、副产品、生产工艺等涉及的挥发性有机化合物等信息，为此本规范特对走航监测开展前的预调查进行规定如下：

（1）开展走航监测前，应事先调查区域内污染源相关信息及区域气象条件，包括但不限于产业结构、主要排放挥发性有机物、重点企业及排放口位置、相关行业排放标准、地理特征、周边道路状况、周边敏感区域分布情况等内容。

（2）若监测区域有行业大气污染物排放标准的，应重点关注行业特征污染物。亦可参考走航区域附近的大气自动监测站或手工监测VOCs组分分析结果，选择区域特征化合物，为后续走航方法和走航路线设定提供参考依据。

（3）根据工作目标区域污染源分布情况，规划走航监测路线，采取连片、连线走航模式进行网格化摸排、突发事件应急、臭氧污染天气应急及污染异味投诉排查等。

2. 监测参考条件

走航监测应考虑外部条件、监测仪器运行状态、车辆状态等信息，本规范结合走航历史经验、仪器设备相应时间、管理需求，规定监测参考条件如下：

（1）监测工作适宜在无降水、风速8m/s以下开展，保障所采集大气样品的代表性。

（2）在监测工作开始前或设备需校准时，需对监测设备开启预热，等待仪器整体状态稳定，监测数据上传至数据解析软件，卫星定位系统显示正确位置后，才可以进行下一步工作。

（3）按照规划路线和制定方案开展走航监测。快速直接进样质谱模式至少每5s得到一组监测数据，车辆行驶速度不超过50km/h，该规定旨在保证走航监测数据的覆盖率，避免因监测数据产生间隔的物理距离过大造成走航监测数据无法覆盖污染源产生地段，造成走航监测效果不理想。

3. 监测内容

VOCs走航监测主要目的在于产生污染物监测数据的时空分布、确定污染源位置、产生相关分析报告，为大气污染防治、臭氧协同管理提供依据，监测内容需涉及走航任务信息、气象信息、区域地理信息、污染源分布、污染物浓度特征表示，同时兼顾时间覆盖，因此，本规范规定了走航监测的内容如下：

（1）对走航监测当日的环境空气质量、气象条件、走航时间段、走航区域TVOC平均浓度等进行记录，本规范。

（2）走航监测过程中，按照管理及监测需求，按上午、下午、夜间或高值频发等不同时间段，对工作目标区域的空气监测点位周边3-5km范围、重点企业与工业园区（进厂和绕厂监测）0.1-3km范围进行走航监测，每次1-3小时；在监测过程中，当出现污染高值点位时，记录周边重点企业、污染源、风向等气象数据并通过拍照等形式记录现场情况。根据现场周边企业分布、监测结果、风向及前期调查信息，初判污染高值来源，围绕异常高值点位附近区域小范围排查评估，若配备色谱质谱联用仪可开展定点采样分析，以便确定高值点污染边界和问题工段。

（3）如发现初判污染高值点位或采用定点监测，应使用大气采样装置对周边大气进行定点采样，采样时间不得低于2min。

（4）监测工作完成后，需提供走航路径上的挥发性有机物总量浓度分布图，总量浓度由不同颜色区分。在主要污染点位需标注主要污染物名称及定量结果、总量浓度、地理位置等信息。挥发性有机物总浓度范围、显示颜色、RGB值见表1。

**表 4 挥发性有机物总浓度-颜色分级**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **挥发性有机物总浓度范围（μg/m3）** | **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 |

（5）监测完成之后，根据走航监测污染分布情况，对工作区域监测结果形成完整的分析报告，报告内容包含走航时段环境气象信息、走航区域基本信息、污染浓度分布特征、污染组分分布特征，结合工作区域产业结构和环境污染分布特征，给出合理化建议和措施。

（六）质量保证与控制

2023年1-3月，省中心用广州禾信、河北先河、杭州谱育、北京博赛德4种不同品牌的VOCs走航监测设备，分别为SPIMS-2000、XHMVOC7000、EXPEC 3500 Plus、HAPLINE，测试编号分别对应1-4。其中SPIMS-2000为单光子电离源（SPI）飞行时间质谱，其余型号为EI源双通道质谱分析仪，质谱仪包括离子阱及四极杆。使用四种监测设备分别对质量保证与控制中涉及到的校准曲线、重复性和检出限、空白实验、准确度检查进行了测试，具体情况如下。

（1）仪器性能核查

自动监测仪器设备关机，真空度、仪器内部温度等各项性能指标会随之变化，为保证仪器产生数据时的仪器状态，本规范规定：开机启动后，根据仪器说明书，按照规定定期检查仪器性能，并完成检查记录表。

（2）标准曲线

本规范参照HJ1010-2018中关于校准曲线的相关要求，规定校准曲线的校准方法为：应根据相关标准、污染物排放水平确定标准曲线范围，使用气体稀释仪将标准气体稀释成不同浓度的标准气体，至少包含6个校准点（含零点）且尽可能均匀分布。以不同化合物目标浓度为横轴，离子响应为纵轴建立坐标系，用最小二乘法绘制校准曲线。

对校准曲线进行了测试，使用有证标准气体或静态稀释法配制的标准气体绘制校准曲线，或者使用气体稀释装置将有证标准气体用高纯氮气或高纯空气稀释，配制成不同浓度的标准系列，依次从低浓度到高浓度进行分析测定，以目标化合物浓度为横坐标，以其对应定量离子峰面积或分子峰高为纵坐标，用最小二乘法建立校准曲线，校准曲线分低、高两种浓度系列，其中低浓度系列为5.0 nmol/mol、10.0 nmol/mol、20.0 nmol/mol、50.0 nmol/mol，高浓度系列为50.0 nmol/mol、100 nmol/mol、200 nmol/mol、300 nmol/mol。测试结果见表5：

**表 5 标准曲线测试结果记录表**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **测试单位编号** | | **1** | | **1** | | **2** | | **3** | | **4** | |
| **序号** | **化合物名称** | **低浓度曲线相关系数R**2 | **高浓度曲线相关系数R**2 | 低浓度曲线相关系数R**2** | 高浓度曲线相关系数R**2** | 低浓度曲线相关系数R**2** | 高浓度曲线相关系数R**2** | 低浓度曲线相关系数R**2** | 高浓度曲线相关系数R**2** | 低浓度曲线相关系数R**2** | 高浓度曲线相关系数R**2** |
| 1 | 环戊烷 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0.987 | 0.995 | 0.992 | 0.999 | 0.994 | 0.994 |
| 2 | 正己烷 | 1.000 | 1.000 | 0.990 | 1.000 | 0.986 | 0.994 | 0.999 | 0.995 | 0.999 | 0.999 |
| 3 | 环己烷 | 0.999 | 1.000 | 0.999 | 1.000 | 0.981 | 0.997 | 0.998 | 0.997 | 0.996 | 0.996 |
| 4 | 2,3-二甲基戊烷 | 0.999 | 1.000 | 0.998 | 1.000 | 0.982 | 0.994 | 1.000 | 0.992 | 0.999 | 0.999 |
| 5 | 3-甲基己烷 | 0.999 | 1.000 | 0.998 | 1.000 | 0.982 | 0.994 | 0.997 | 0.999 | 0.994 | 0.994 |
| 6 | 正庚烷 | 0.999 | 1.000 | 0.998 | 1.000 | 0.982 | 0.997 | 0.998 | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| 7 | 2-甲基庚烷 | 1.000 | 0.999 | 1.000 | 1.000 | 0.983 | 0.998 | 0.999 | 0.998 | 0.999 | 0.999 |
| 8 | 3-甲基庚烷 | 1.000 | 0.999 | 1.000 | 1.000 | 0.983 | 0.998 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| 9 | 正辛烷 | 1.000 | 0.999 | 1.000 | 1.000 | 0.988 | 0.997 | 0.999 | 1.000 | 0.999 | 0.999 |
| 10 | 正壬烷 | 0.999 | 1.000 | 0.999 | 1.000 | 0.989 | 0.998 | 1.000 | 0.998 | 0.999 | 0.999 |
| 11 | 癸烷 | 1.000 | 1.000 | 0.989 | 1.000 | 0.986 | 0.994 | 0.999 | 0.998 | 0.998 | 0.998 |
| 12 | 1-己烯 | 0.999 | 1.000 | 0.999 | 1.000 | 0.989 | 0.997 | 0.999 | 0.998 | 0.999 | 0.999 |
| 13 | 苯 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0.989 | 0.998 | 1.000 | 0.998 | 0.995 | 0.995 |
| 14 | 甲苯 | 0.999 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0.988 | 0.998 | 1.000 | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| 15 | 乙苯 | 0.995 | 1.000 | 0.998 | 1.000 | 0.988 | 0.999 | 1.000 | 0.999 | 0.994 | 0.999 |
| 16 | 反式-1,3-二氯丙烯 | 1.000 | 1.000 | 0.990 | 1.000 | 0.982 | 0.998 | 0.999 | 1.000 | 0.998 | 0.997 |
| 17 | 四氯乙烯 | 1.000 | 1.000 | 0.987 | 1.000 | 0.987 | 0.995 | 0.997 | 0.997 | 0.995 | 0.999 |

根据测试结果，附录A物质所得到的低浓度曲线相关系数范围为0.981~1.000，高浓度曲线相关系数范围为0.994~1.000，对于多种型号的VOCs走航监测设备，高低浓度校准曲线的目标化合物的标准曲线相关系数R2能够满足测试结果≥0.98的要求。

（3）重复性和检出限

按照 HJ 168-2020 附录 A.1 计算相对标准偏差及仪器检出限。，用浓度为预期方法检出限3-5倍的样品，本次测试选取浓度为10.0nmol/mol的标准混合气体，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行7次平行测定。目标化合物的方法检出限MDL计算公式如下：

MDL=tn-1，0.99×S （1）

其中：S为平行测定的标准偏差；t(n-1,0.99)表示置信度为99％、自由度为n-1时的t值，n为重复分析的样品数，连续重复测定7个平行样品，在99%的置信区间t=3.143。测试结果平均值如下：

**表 6 检出限测试结果记录表**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **测试单位编号** | | 1 | 2 | 3 | 4 | 均值 |
| 编号 | 化合物名称 | 检出限 | 检出限 | 检出限 | 检出限 | 检出限 |
| 1 | 环戊烷 | 2.3 | 0.86 | 1.119 | 1.29 | 1.426 |
| 2 | 正己烷 | 0.34 | 0.78 | 0.851 | 1.92 | 0.657 |
| 3 | 环己烷 | 0.66 | 0.97 | 0.714 | 1.7 | 0.781 |
| 4 | 2,3-二甲基戊烷 | 1.35 | 0.83 | 0.646 | 1.68 | 0.942 |
| 5 | 3-甲基己烷 | 1.35 | 1.4 | 0.646 | 1.58 | 1.132 |
| 6 | 正庚烷 | 1.35 | 0.84 | 0.646 | 2.05 | 0.945 |
| 7 | 2-甲基庚烷 | 0.64 | 0.4 | 0.943 | 1.79 | 0.661 |
| 8 | 3-甲基庚烷 | 0.64 | 0.51 | 0.943 | 1.49 | 0.698 |
| 9 | 正辛烷 | 0.64 | 0.86 | 0.943 | 2.13 | 0.814 |
| 10 | 正壬烷 | 0.39 | 0.66 | 1.035 | 1.77 | 0.695 |
| 11 | 癸烷 | 0.72 | 0.63 | 0.793 | 1.82 | 0.714 |
| 12 | 1-己烯 | 0.66 | 1.18 | 0.815 | 1.91 | 0.885 |
| 13 | 苯 | 0.4 | 0.44 | 0.84 | 1.06 | 0.560 |
| 14 | 甲苯 | 0.35 | 0.54 | 0.982 | 1.8 | 0.624 |
| 15 | 乙苯 | 0.31 | 0.7 | 0.719 | 1.37 | 0.576 |
| 16 | 反式-1,3-二氯丙烯 | 0.44 | 0.7 | 0.927 | 0.54 | 0.689 |
| 17 | 四氯乙烯 | 0.36 | 0.75 | 0.861 | 0.35 | 0.657 |

根据测试结果，附录A物质的单台设备的检出限数值的变化范围为0.31~2.3noml/mol，均值的变化范围为0.560~1.426noml/mol，能够满足规范规定的小于等于5 nmol/mol的要求，附录B选测物质参照此标准执行。

（4）空白试验

连续运行 24h 或每批次样品应分析一个空白试样，省中心组织6家相关单位，用高纯氮气或除挥发性有机物空气为代替样品，按照与样品分析相同步骤进行分析。使用使用高纯氮气为空白样品，按照仪器参考条件进行空白样品分析，平行测定6次，记录各目标化合物空白响应值，空白试样中目标化合物浓度应低于检出限。

**表 7 空白实验结果记录表**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **测试单位编号** | | **1** | | **2** | | **3** | | **4** | |
| **编号** | **化合物名称** | **检出限** | **空白值** | **检出限** | **空白值** | **检出限** | **空白值** | **检出限** | **空白值** |
| 1 | 环戊烷 | 2.3 | 0.108 | 0.86 | 0.621 | 1.119 | 0.000 | 1.29 | 0.010 |
| 2 | 正己烷 | 0.34 | 0.163 | 0.78 | 0.602 | 0.851 | 0.000 | 1.92 | 0.030 |
| 3 | 环己烷 | 0.66 | 0.619 | 0.97 | 0.403 | 0.714 | 0.000 | 1.70 | 0.030 |
| 4 | 2,3-二甲基戊烷 | 1.35 | 0.710 | 0.83 | 0.589 | 0.646 | 0.000 | 1.68 | 0.010 |
| 5 | 3-甲基己烷 | 1.35 | 0.710 | 1.4 | 0.589 | 0.646 | 0.000 | 1.58 | 0.010 |
| 6 | 正庚烷 | 1.35 | 0.710 | 0.84 | 0.589 | 0.646 | 0.000 | 2.05 | 0.010 |
| 7 | 2-甲基庚烷 | 0.64 | 0.183 | 0.4 | 0.353 | 0.943 | 0.000 | 1.79 | 0.010 |
| 8 | 3-甲基庚烷 | 0.64 | 0.183 | 0.51 | 0.353 | 0.943 | 0.000 | 1.49 | 0.010 |
| 9 | 正辛烷 | 0.64 | 0.183 | 0.86 | 0.353 | 0.943 | 0.000 | 2.13 | 0.060 |
| 10 | 正壬烷 | 0.39 | 0.000 | 0.66 | 0.437 | 1.035 | 0.000 | 1.77 | 0.050 |
| 11 | 癸烷 | 0.72 | 0.101 | 0.63 | 0.325 | 0.793 | 0.000 | 1.82 | 0.000 |
| 12 | 1-己烯 | 0.66 | 0.619 | 1.18 | 0.357 | 0.815 | 0.000 | 1.91 | 0.030 |
| 13 | 苯 | 0.4 | 0.243 | 0.44 | 0.435 | 0.84 | 0.070 | 1.06 | 0.000 |
| 14 | 甲苯 | 0.35 | 0.132 | 0.54 | 0.515 | 0.982 | 0.000 | 1.80 | 0.000 |
| 15 | 乙苯 | 0.31 | 0.071 | 0.7 | 0.515 | 0.719 | 0.020 | 1.37 | 0.030 |
| 16 | 反式-1,3-二氯丙烯 | 0.44 | 0.4 | 0.7 | 0.535 | 0.927 | 0.000 | 0.54 | 0.010 |
| 17 | 四氯乙烯 | 0.36 | 0 | 0.75 | 0.357 | 0.861 | 0.000 | 0.35 | 0.000 |

根据测试结果，附录A物质的单台监测设备的空白测试结果范围为0~1.119nmol/mol，同时经过与各自对应因子检出限数值的测试机结果的对比分析，空白样品中目标物的浓度均小于检出限，否则应采取措施排除污染后再进行测试。

（5）准确度检查

在仪器正常工作状态下，通入50nmol/mol的标准气体进行分析，计算待测仪器中各组分的监测浓度Yi，每种浓度至少重复测试7次。平均测量浓度与已知标准气体浓度的相对误差即为准确度；多次测量浓度的相对标准偏差RSD即为精密度。参照HJ 1010-2018相关规定，要求附录A中的各组分正确度应满足小于等于±30%。

**表 8 准确度测试结果记录表**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **测试单位编号** | | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
| **序号** | **化合物名称** | **理论值** | **测试值** | **相对误差%** | **测试值** | **相对误差%** | **测试值** | **相对误差%** | **测试值** | **相对误差%** |
| 1 | 环戊烷 | 50 | 50.12 | 0.25% | 50.09 | 0.19% | 38.1 | -23.80% | 54.15 | 8.30% |
| 2 | 正己烷 | 50 | 45.61 | -8.78% | 49.34 | -1.31% | 49.2 | -1.60% | 50.2 | 0.40% |
| 3 | 环己烷 | 50 | 49.88 | -0.24% | 50.24 | 0.47% | 44.5 | -11.00% | 50.9 | 1.80% |
| 4 | 2,3-二甲基戊烷 | 50 | 49.12 | -1.76% | 51.21 | 2.41% | 39.6 | -20.80% | 54.8 | 9.60% |
| 5 | 3-甲基己烷 | 50 | 49.12 | -1.76% | 51.21 | 2.41% | 40.9 | -18.20% | 52.85 | 5.70% |
| 6 | 正庚烷 | 50 | 49.12 | -1.76% | 51.21 | 2.41% | 38.2 | -23.60% | 56.35 | 12.70% |
| 7 | 2-甲基庚烷 | 50 | 49.42 | -1.16% | 50.14 | 0.29% | 36.2 | -27.60% | 48.2 | -3.60% |
| 8 | 3-甲基庚烷 | 50 | 49.42 | -1.16% | 50.14 | 0.29% | 35.7 | -28.60% | 54.3 | 8.60% |
| 9 | 正辛烷 | 50 | 49.42 | -1.16% | 50.14 | 0.29% | 40.1 | -19.80% | 53.1 | 6.20% |
| 10 | 正壬烷 | 50 | 50.63 | 1.26% | 49.8 | -0.40% | 40.9 | -18.20% | 54.7 | 9.40% |
| 11 | 癸烷 | 50 | 51.22 | 2.45% | 50.23 | 0.45% | 37.5 | -25.00% | 44.7 | -10.60% |
| 12 | 1-己烯 | 50 | 49.88 | -0.24% | 49.96 | -0.07% | 41.2 | -17.60% | 52.55 | 5.10% |
| 13 | 苯 | 50 | 49.07 | -1.86% | 50.14 | 0.28% | 52.1 | 4.20% | 47.15 | -5.70% |
| 14 | 甲苯 | 50 | 50.30 | 0.61% | 49.82 | -0.35% | 37.1 | -25.80% | 50.65 | 1.30% |
| 15 | 乙苯 | 50 | 51.48 | 2.95% | 49.73 | -0.54% | 41.9 | -16.20% | 47 | -6.00% |
| 16 | 反式-1,3-二氯丙烯 | 50 | 54.17 | 8.33% | 50.5 | 1.00% | 48.8 | -2.40% | 48.15 | -3.70% |
| 17 | 四氯乙烯 | 50 | 54.851 | 9.70% | 49.31 | -1.38% | 45 | -10.00% | 55.65 | 11.30% |

根据测试结果，附录A中的各项物质50nmol/mol准确度的测试浓度范围为35.7~56.35noml/mol，相对误差变化范围为-28.6%~12.7%，测试结果规定的各组分正确度应满足小于等于±30%的要求。

（6）流量检查

仪器正常工作状态下，为保证采样流量的稳定性，本规范规定对采样流量计开展周期性检查，所使用流量计、温度计、大气压计应经过国家或省级计量检定、溯源，要求示值流量与实测流量的相对偏差应不超过±5%。

（七）数据采集与有效性判别

1. 数据采集

走航监测过程中的各类监测数据须实时上传数据采集系统，数据采集间隔应≤5s。

2. 数据有效性判断

走航监测系统正常运行时获取的数据为有效数据。无效数据包括且不限于以下情况：

（1）环境条件不满足6.2中要求时的数据，即采样条件不符合规范要求，视为无效数据。

（2）走航监测系统故障或运行不稳定时的数据。

3. 数据合理性及准确性判断

检查VOCs物种加和与导出TVOC值差值，如超过1（非小数保留造成），需查明原因并更换正确数据。

TVOC为0数据（包含所在行对应物种为0）需删除（注意：TVOC不为0，其所在行物种为0的，不需要删除物种0值）。

4. 结果计算与标识

根据各型仪器质谱设备的组成、工作原理，本规范规定了VOCs的定性定量要求如下：

（1）定性分析

对于快速质谱监测系统，根据质谱图中质谱峰对应的质荷比（m/z）或特征离子进行定性分析。

若配备色谱质谱联用仪，根据目标化合物保留时间、特征离子和碎片离子质荷比及其丰度比定性，判定样品中是否存在目标化合物。样品中目标物辅助离子和定量离子的相对丰度与标准系列中间浓度点的相对丰度相对偏差应小于30％；样品中目标物的保留时间与标准系列中间浓度点的保留时间偏差应小于20s，对于未知目标化合物，根据其碎片离子质荷比及丰度比定性，使用NIST标准质谱库检索，相似度不小于75%

（2）定量分析

根据校准曲线法计算目标化合物的质量浓度或以甲苯的响应值为基准进行半定量计算，对于目标外化合物，采用苯（m/z 78）的标准曲线来进行半定量分析，亦可选择分子量接近、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。半定量物质及参考物质应在结果报告中标注。

若配备色谱质谱联用仪使用采用校准曲线法或平均相对响应因子法计算目标组分的含量。

（3）挥发性有机物总量分析

开展样品组分分析过程中，样品中的挥发性有机物总量浓度按照公式（2）进行计算，：

ρ总=Σ*Ρ单* （2）

式中：*ρ*总——样品中挥发性有机物总量的质量浓度，μg/m3；

*ρ*单——单项挥发性有机物的浓度，μg/m3。

（八）运行维护

根据《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）、《国家环境空气监测网环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规定（试行）》、走航监测需求，为保证走航监测车辆、监测设备的正常运行，技术人员需定期对走航车辆、监测设备开展维护工作，包括走航任务前后、周、月、季度测试等内容，本规范规定了运行维护的具体工作内容，测试内容参照仪器质量保证和控制部分的相关要求，具体内容如下：

（1）按照要求开展仪器运行维护工作，各项运维工作要求见附录C；

（2）每次执行任务前检查车辆状态及仪器运行状态，记录设备操作间环境状态，见附录D；

（3）设备故障维修与部件更换，需记录对应时间信息、更换的物料信息，注明故障明细及维修情况，见附录E；

（4）每周或单次走航任务前需按照要求开展空白试验。空白样品中目标物的浓度应小于检出限。若空白试验未满足以上要求，则应查找原因，采取措施排除污染,见附录F。

（5）每周或单次走航任务前需开展一次单点校准，计算相对偏差，并做好记录；快速质谱法总量分析相对误差不超过30%，快速质谱法或色谱质谱联用仪方法需保证附录A中基本目标物的样品测定值与测试浓度点的相对误差不超过30%，如有问题需检查仪器设备后再做一次单点质控，见附录F。

（6）每月按照要求开展准确度检查，需保证附录A中基本目标物的样品测定值与校准曲线中间浓度点的相对误差不超过30%，否则应查找原因、修正校准曲线或重新建立校准曲线，见附录F。

（7）每月开展一次采样流量检查，实测流量与示值流量相对误差不超过±5%。

（8）准确度检查不满足要求或每季度的情况下，需重新建立校准曲线。快速质谱法或色谱质谱联用仪方法需保证附录A中基本目标物的曲线相关系数应≥0.98，否则应查找原因，重新绘制校准曲线见附录F。

（9）气体稀释系统中的流量计、气压计、温度计应通过至少每季度开展一次流量周期性检查，所使用流量计、温度计、大气压计应经过国家或省级计量检定、溯源，要求稀释气体流量、标准气体流量相对误差≤2.5%，温度相对误差≤2℃，大气压相对误差≤1kpa。

（10）每次走航结束后应对系统固定、防震、消防、电力安全、车辆安全等进行检查并记录。

**五、采标情况**

本标准在编制过程中，未采用国际标准或国外先进标准，故不需要国际、国外同欸标准水平对比论述。

**六、重大分歧意见的处理**

本标准暂无重大意见分歧。

**七、 与有关的现行法律、法规、和强制性国家标准的关系**

目前，国外环境分析领域均没有关于VOCs走航自动监测技术的标准方法，国内也仅有长三角地标及中国环境监测总站的两种走航技术的方法规范，但一是长三角地标规定的物质组分要求是基于长三角走航数据积累的，受产业结构特征、区域特征影响，不完全适用于我省目前VOCs监测需求；二是以上技术技术标准具有局限性，未能统一规范不同走航技术的检测要求、质控要求及数据处理要求。因此，基于我省VOCs走航自动监测需求和仪器技术现状，本规范参考以上现有相关标准的要求，取长补短，有机融合，针对河南省走航监测开展情况、实际工作、管理需求等，对走航监测技术、走航方案、走航设备的运行维护、数据处理、质量控制等内容进行规定，具有较强的应用意义。

**八、标准实施的建议**

（一）为了有效保证标准的顺利实施，建议加强对本标准的宣贯和执行，宣传标准的内容和作用，提高大气挥发性有机物走航监测人员对本标准的理解和技术的掌握，为标准的实施提供技术支撑。

（二）即使评估，适时修订。本地方标准为辖区内首次指定，在标准的实施过程中，对涉及的问题及时反馈和整理，对新技术及应用效果进行追踪和梳理，以便于本标准的修订和完善。

**九、其他应于说明的对象**

无其他需要说明的事项。