

附件

环境空气臭氧前体有机物
手工监测技术要求
(试行)

二〇一八年二月

目 次

1 适用范围.....	5
2 规范性引用文件.....	5
3 术语和定义.....	5
4 启动监测.....	5
5 样品采集.....	6
6 测定方法.....	7
7 质量保证和质量控制.....	8
8 记录.....	10
9 数据审核与上报.....	10
10 报告.....	10
附录 A（规范性附录）臭氧前体有机物监测清单.....	12
附录 B（资料性附录）环境空气 臭氧前体有机物的测定 罐采样/气相色谱-氢离子火焰检测器/质谱检测器联用法.....	14
附录 C（资料性附录）环境空气 臭氧前体有机物的测定 罐采样/气相色谱-氢离子火焰检测法.....	25
附录 D（资料性附录）环境空气 臭氧前体有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法.....	31
附录 E（资料性附录）相关记录表格示例.....	40

环境空气臭氧前体有机物手工监测技术要求（试行）

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气臭氧前体有机物手工监测，制定本技术要求。

1 适用范围

本技术要求规定了开展环境空气中臭氧前体有机物手工监测的技术方法，包括点位布设、样品采集、测定方法、数据审核与上报、报告编写，以及质量控制与质量保证等内容。

本技术要求适用于环境空气中臭氧前体有机物手工监测。

2 规范性引用文件

HJ 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

HJ 630 环境监测质量管理技术导则

HJ 663 环境空气质量评价技术规范（试行）

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）

HJ 683 环境空气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法

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

3 术语和定义

臭氧前体有机物：指在光照条件下能与氮氧化物（NO_x）等发生光化学反应生成臭氧的挥发性有机物，包括烷烃、烯烃、芳香烃、炔烃等非甲烷碳氢化合物（Nonmethane Hydrocarbons, NMHCs）及醛、酮等含氧有机物（Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOCs）等。

4 启动监测

按照 HJ 663 评价的首要污染物为臭氧且年超标天数大于 30 d 的城市，一般应当组织开展臭氧前体有机物手工监测。具体根据相关管理要求或委托监测的要求开展。对要求开展环境空气挥发性有机物监测工作的区域，应将臭氧前体有机物监测与其他挥发性有机物监测工作统筹考虑。

监测的具体目标化合物应根据所监测地区的臭氧前体有机物排放水平及特征动态调整

确定，臭氧前体有机物监测清单见附录 A。

5 样品采集

5.1 点位布设

开展臭氧前体有机物手工监测的点位，一般选择在 HJ 664 规定的空气自动监测站点位上布设，监测点位基于近年臭氧监测浓度水平数据，应包含城市主城区内臭氧高浓度点，点位保持相对固定；当臭氧高浓度点发生变化的时候，应考虑增加监测点位。对于臭氧污染问题突出且具备监测条件的城市或区域，点位布设建议包括城市上风向或对照点位、臭氧前体有机物高浓度点位、臭氧高浓度点位及城市下风向点位。当全部空气监测站点位和对照点位不能满足采样和分析条件时，应选择能代表城市臭氧浓度平均水平的部分点位和对照点位作为监测点位。

采样器采样口一般设在距空气自动监测站顶部 1.5~2 m 高度，与其他采样设备的采样口距离 > 2 m。

5.2 监测时间与频次

臭氧浓度较高的5~10月（各地可根据历年臭氧浓度监测数据做适当调整，或根据管理部门要求执行），每6 d采集一个24 h样品（即采样当天0：00-24：00），并根据预报选择1~2个典型污染过程开展每日8个3 h样品（即采样日的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共计8个时段的样品）连续监测（或根据管理部门要求执行）。对于臭氧污染问题突出且具备监测条件的城市或区域，可根据需要增加监测频次。

5.3 采样方法

臭氧前体有机物的采样方式有采样罐和采样管两种，非甲烷碳氢化合物使用采样罐采集，醛酮类目标化合物使用吸附管采集。

5.3.1 采样罐采样

采用限流累积方式，采集的样品量应能满足分析的要求。采样罐的采样时间及设定的恒定流量参照HJ 759执行，使用前采样罐流量应校准。采样通过加装过滤器除去空气中的颗粒物，加装除臭氧小柱，去除臭氧影响。

采样时，采样人员应在采样点的下风向，避免采样人员对样品采集产生干扰。

采样时应防止雨水吸入采样罐；必要时应采取遮挡措施。

5.3.2 吸附管采样

参照HJ 683执行。采样体积至少在50 L以上。

5.4 样品保存和运输

采样罐采集样品后常温条件下保存和运输，运输过程中应防止磕碰、泄漏和污染。吸附管采集样品后使用密封帽封闭两端管口，并用锡纸或铝箔包严，4℃以下保存与运输。

采集后的样品应尽快分析，采样罐采集的样品在20 d内完成分析，吸附管采集的样品在30 d内分析完毕。

5.5 采样记录

样品采集时，应记录监测点位、采样时间、气象条件、人员信息、监测点周边环境状况及变化。站点空气自动监测系统有气象设备的，气象参数采用该站点空气自动监测系统的结果。采样记录表格式参见附录E。

6 测定方法

6.1 非甲烷碳氢化合物

各实验室根据仪器配备情况可选择以下任意一种方法测定样品中非甲烷碳氢化合物，方法详见附录B~D。

6.1.1 气相色谱-氢离子火焰检测器/质谱法

样品中的臭氧前体有机物经冷阱预浓缩，除去水及惰性气体后，进入气相色谱分离，用氢火焰离子火焰检测器检测C₂~C₃目标化合物，用质谱检测器检测其余目标化合物。

6.1.2 气相色谱-氢离子火焰检测法

采集后的样品采用冷阱预浓缩，除去水及惰性气体，进入气相色谱分离，用极性色谱柱分离C₂~C₃目标化合物，用非极性色谱柱分离其余目标化合物，分别用氢火焰离子化检测器检测。

6.1.3 气相色谱-质谱法

采集后的样品经三级冷阱预浓缩后，除去水及惰性气体，经配有柱温箱冷却装置的气相色谱分离，质谱检测器检测。

6.2 醛酮类含氧有机物

样品中醛酮类有机物采用HJ 683进行分析。使用改进的C₁₈柱、苯基柱或其他等效色谱柱，优化流动相等淋洗条件，解决该标准中丙烯醛和丙酮色谱峰分不开的问题。

7 质量保证和质量控制

7.1 监测人员要求

样品的采集和分析人员必须持相关项目的上岗证。

7.2 监测仪器管理与定期检查

计量器具和设备应按有关规定定期校验和维护，检定合格后方可使用。

7.3 实验室一般性要求

实验环境应远离有机溶剂，避免丙酮等的干扰。

7.4 采样质量控制

7.4.1 采样罐采样

采样罐应专罐专用，不得与污染源采样罐混用。

(1) 清洗采样罐

采样罐使用前，应在实验室使用罐清洗装置对采样罐进行清洗，并记录采样罐的清洗时间。每清洗 20 只采样罐应至少抽测一只采样罐，目标化合物的浓度均应低于方法检出限。

(2) 气密性检查

每次采样前，应采用加压或抽真空方式对采样罐的气密性进行检查，确认无漏气后方可进行采样。以下指标可确认采样罐气密性良好：将采样罐内充入气体至 207 kPa (30 psig)，关闭阀门放置 24 h 后检验，罐内压降不超过 13.8 kPa(2 psig)；或将采样罐内抽真空至 6.7 Pa (50 mtorr)，关闭阀门放置 24 h 后检验，罐内真空度与原真空度差值不高于 2.6 Pa (20 mtorr)。

(3) 限流阀校准

采用限流阀进行恒速采样，限流阀使用前需经过流量校准，流量误差应 $<5\%$ ，采样时流量应稳定。

(4) 进气口密封

采样前后，采样罐进气口应采用不锈钢或聚四氟乙烯密封帽密封，防止接口处受污染。

(5) 标签记录

采样罐及采样管应带有清晰标签，标明采样日期与时间、采样地点、采样人员、分析物

质。

7.3.2 吸附管采样

吸附管在采样过程中要确保没有穿透，穿透容量控制参照HJ 683执行。

7.4 监测分析的质量控制

7.4.1 质量控制的一般要求

(1) 将本项分析测试工作纳入到根据 HJ 630 建立的质量管理体系中。

(2) 监测单位开展监测前，应先按照 HJ 168 的有关规定进行方法证实。

7.4.2 校准曲线

标准使用气可采用动态稀释仪将高浓度标准气体进行稀释配制，每年应对稀释仪的质量流量计进行校准。

校准曲线至少包括 5 个不同的浓度点（不含 0 点），浓度范围应覆盖待测样品的浓度，如果待测样品目标化合物之间浓度差异在一个数量级以上，按普适原则，建立符合大多数目标化合物的校准曲线，对高浓度目标化合物单独建立校准曲线。

每日测定样品前，以校准曲线中间点进行校准，其测定结果与理论浓度值偏差应 $\leq 30\%$ 。

7.4.3 空白测定

(1) 实验室空白

采样罐：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。各目标化合物浓度测定值应小于方法检出限。

采样管：每一批采样管至少抽取 5%（至少 1 个）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 $<0.30 \mu\text{g}/\text{管}$ 。

(2) 运输空白

每批次样品至少分析一个运输空白样品，各项监测目标化合物浓度测定值应小于方法检出限。采样罐运输空白样品为经过清洗后、充满高纯氮气的容器，与采样容器一同送至采样点位，再随采集的样品运回实验室，按分析步骤进行分析。运输空白应在所有样品分析之前分析，如超过质控要求，本批次样品无效。

7.4.4 分析过程的质量控制

精密度控制：一般每批次进行不少于 5%（至少 1 个）的实验室平行样测定。平行样中目标化合物的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

准确度控制：使用含有监测目标化合物的有证标准气体进行测定，标准气体的不确定度应不超过 $\pm 5\%$ 。

8 记录

记录按照统一记录表格记录，分别记录采样、分析测试、监测数据汇总等内容，参见附录 E。

9 数据审核与上报

9.1 分析结果的审核

监测结果（包括采样和实验记录、监测数据及质控数据等）审核主要包括：（1）采样操作过程是否规范、完整，对采样过程各参数允许范围进行检查，包括体积、流速、起止时间、持续时间、采样罐压力等；（2）实验室分析记录是否规范、完整，包括有效数字等；（3）质控指标复核，确保各项质控指标合格。对审核判定为无效的数据，应在提交上报数据时加以说明。

9.2 数据汇总及审定

审核通过后汇总上报。数据报送部门按照规定的格式汇总监测结果，并经相关负责人审核审定。

9.3 数据上报

审定后的数据汇总表按照规定的格式、方式和时间签发报出。

10 报告

10.1 监测报告

根据监测工作要求应定期编写并提交监测报告，监测报告应包括以下全部或部分内容。

（1）概述

项目任务来源、目的、承担单位、实施时间与时段、合作单位等。概括阐述总体监测情况和结果。

（2）监测概况

简要说明监测区域、范围、点位情况、监测时间与频次、监测项目、调查内容等。

(3) 监测结果与综合分析

按点位或区域分析监测结果反映的特征进行污染状况分析。

(4) 必要的对策措施与建议

必要时，依据监测与评价结果提出相应建议。

(5) 附监测、调查结果统计报表

10.2 质量保证与质量控制报告

监测工作任务（包括年度工作）完成后，应对监测质量保证与质量控制进行总结，以体现监测工作的规范性和数据的科学性与准确性。报告应包括以下全部或部分內容。

(1) 前言

项目任务来源、监测目的、监测任务实施单位、实施时间与时段、合作单位等的简要说明。概括阐述监测过程质量控制与质量保证情况及总体质控结论。

(2) 质控概况

简要说明监测点位、监测时间、质控措施、实施监测单位资质、人员上岗、仪器设备检定等情况。

(3) 结果与评价

说明质量控制的方式和方法，并对样品的受控情况进行统计，对精密度和准确度进行评价，列出各项目的相对偏差、相对标准偏差、相对误差及合格率等结果。

质量控制结果的评价需要对同一区域（不同单位、不同监测时段）质量控制结果比较分析，对共性问题进行原因分析。

(4) 问题与对策措施

如依据质量控制结果发现问题，提出整改对策与措施。

(5) 附质量控制结果统计报表

附录 A

(规范性附录)

臭氧前体有机物监测清单

表A.1 臭氧前体有机物监测清单

非甲烷碳氢化合物							
序号	CAS No.	英文名	中文名	序号	CAS No.	英文名	中文名
1	74-85-1	Ethylene	乙烯	30	589-34-4	3-Methylhexane	3-甲基己烷
2	74-86-2	Acetylene	乙炔	31	540-84-1	2,2,4-Trimethylpentane	2,2,4-三甲基戊烷
3	74-84-0	Ethane	乙烷	32	142-82-5	<i>n</i> -Heptane	正庚烷
4	115-07-1	Propylene	丙烯	33	108-87-2	Methylcyclohexane	甲基环己烷
5	74-98-6	Propane	丙烷	34	565-75-3	2,3,4-Trimethylpentane	2,3,4-三甲基戊烷
6	75-28-5	<i>iso</i> -Butane	异丁烷	35	108-88-3	Toluene	甲苯
7	106-98-9	1-Butene	1-丁烯	36	592-27-8	2-Methylheptane	2-甲基庚烷
8	106-97-8	<i>n</i> -Butane	正丁烷	37	589-81-1	3-Methylheptane	3-甲基庚烷
9	590-18-1	<i>cis</i> -2-Butene	顺-2-丁烯	38	111-65-9	<i>n</i> -Octane	正辛烷
10	624-64-6	<i>trans</i> -2-Butene	反-2-丁烯	39	100-41-4	Ethylbenzene	乙苯
11	78-78-4	<i>iso</i> -Pentane	异戊烷	40	108-38-3	<i>m</i> -Xylene	间-二甲苯
12	109-67-1	1-Pentene	1-戊烯	41	106-42-3	<i>p</i> -Xylene	对-二甲苯
13	109-66-0	<i>n</i> -Pentane	正戊烷	42	100-42-5	Styrene	苯乙烯
14	646-04-8	<i>trans</i> -2-Pentene	反-2-戊烯	43	95-47-6	<i>o</i> -Xylene	邻-二甲苯
15	78-79-5	Isoprene	异戊二烯	44	111-84-2	<i>n</i> -Nonane	正壬烷
16	627-20-3	<i>cis</i> -2-Pentene	顺-2-戊烯	45	98-82-8	<i>iso</i> -Propylbenzene	异丙苯
17	75-83-2	2,2-Dimethylbutane	2,2-二甲基丁烷	46	103-65-1	<i>n</i> -Propylbenzene	正丙苯
18	287-92-3	Cyclopentane	环戊烷	47	620-14-4	<i>m</i> -Ethyltoluene	间乙基甲苯
19	79-29-8	2,3-Dimethylbutane	2,3-二甲基丁烷	48	622-96-8	<i>p</i> -Ethyltoluene	对乙基甲苯
20	107-83-5	2-Methylpentane	2-甲基戊烷	49	108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzene	1,3,5-三甲基苯
21	96-14-0	3-Methylpentane	3-甲基戊烷	50	95-63-6	1,2,4-Trimethylbenzene	1,2,4-三甲基苯
22	592-41-6	1-Hexene	1-己烯	51	526-73-8	1,2,3-Trimethylbenzene	1,2,3-三甲基苯
23	110-54-3	<i>n</i> -Hexane	正己烷	52	611-14-3	<i>o</i> -Ethyltoluene	邻乙基甲苯
24	108-08-7	2,4-Dimethylpentane	2,4-二甲基戊烷	53	124-18-5	<i>n</i> -Decane	正癸烷
25	96-37-7	Methylcyclopentane	甲基环戊烷	54	141-93-5	<i>m</i> -Diethylbenzene	间二乙基苯
26	71-43-2	Benzene	苯	55	105-05-5	<i>p</i> -Diethylbenzene	对二乙基苯
27	110-82-7	Cyclohexane	环己烷	56	1120-21-4	<i>n</i> -Undecane	正十一烷
28	591-76-4	2-Methylhexane	2-甲基己烷	57	112-40-3	<i>n</i> -Dodecane	正十二烷
29	565-59-3	2,3-Dimethylpentane	2,3-二甲基戊烷				
醛酮类							
序号	CAS No.	英文名	中文名	序号	CAS No.	英文名	中文名
1	50-00-0	Formaldehyde	甲醛	8	78-93-3	2-Butanone	2-丁酮
2	200-836-8	Acetaldehyde	乙醛	9	123-72-8	Butyraldehyde	正丁醛
3	107-02-8	Acrolein	丙烯醛	10	100-52-7	Benzaldehyde	苯甲醛

4	67-64-1	Acetone	丙酮	11	110-62-3	Pentanal	戊醛
5	123-38-6	Propionaldehyde	丙醛	12	620-23-5	m-Tolualdehyde	间甲基苯甲醛
6	4170-30-3	Crotonaldehyde	丁烯醛	13	66-25-1	Hexaldehyde	己醛
7	78-85-3	methacrylaldehyde	甲基丙烯醛				

附录 B

(资料性附录)

环境空气 臭氧前体有机物的测定 罐采样/气相色谱-氢离子火焰检测器/质谱检测器联用法

警告：本方法所使用标准品为易散逸的有毒化合物，应在通风条件下使用，操作应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

B.1 适用范围

本方法规定了测定环境空气中臭氧前体有机物的罐采样/气相色谱-氢离子火焰检测器/质谱检测器联用方法。

本方法适用于环境空气中乙烯等 57 种臭氧前体有机物的测定。如果通过方法适用性验证，其他挥发性有机物也可以采用本方法测定。

B.2 规范性引用文件

本方法内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本方法。

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

B.3 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，然后样品经冷阱预浓缩，除去水及惰性气体后，进入气相色谱分离，用氢火焰离子化检测器检测 C₂~C₃ 目标化合物，用质谱检测器检测其余目标化合物。C₂~C₃ 目标化合物用保留时间定性，外标法定量；其余目标化合物用保留时间和质谱图与标准物质比对定性，内标法定量。

B.4 干扰及消除

B.4.1 实验室环境应完全远离有机溶剂，保证没有有机溶剂和其他挥发性有机物的本底干扰。

B.4.2 进样系统、预浓缩系统中气路连接材料挥发出的挥发性有机物会对分析造成干扰，适当升高温度、延长烘烤时间，将干扰降至最低。

B.4.3 所有样品经过的管路和接头均需进行惰性化处理并保温，以消除样品吸附、冷凝和交叉污染。

B.4.4 易挥发性有机物（尤其是氟碳化合物）在运输保存过程中可能会经阀门等部件扩散进罐中，从而污染样品。当样品罐内压力小于大气压时尤其容易发生。样品采集结束后，须确认阀门完全关闭，用密封帽密封罐采样口，隔绝外界气体，可有效降低此类干扰。

B.4.5 样品中过量的水汽和二氧化碳将会对分析造成干扰，所以分析系统必须装有除水汽和除二氧化碳装置。

B.4.6 同时分析高浓度样品和低浓度样品时，高浓度样品会对低浓度样品的检测产生记忆效应。因此，在分析一个高浓度样品后，应伴随分析一个空白样品，以确认系统是否受到污染。

B.4.7 每个被测高浓度样品的真空罐清洗后，应在下一次使用前进行本底污染分析。

B.5 试剂和材料

B.5.1 标准气：57种VOCs标准气体，浓度为1 $\mu\text{mol/mol}$ 。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）。

B.5.2 标准使用气：使用气体稀释装置（B.6.7），将标准气（B.5.1）用高纯氮气（B.5.9）稀释至10 nmol/mol，可保存30 d。

B.5.3 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、4-溴氟苯。浓度为1 $\mu\text{mol/mol}$ 。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）。

B.5.4 内标标准使用气：使用气体稀释装置（B.6.7），将内标标准气（B.5.3）用高纯氮气（B.5.9）稀释至100 nmol/mol，可保存30 d。

B.5.5 实验用水：电阻率 $\geq 18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ （25 $^{\circ}\text{C}$ ），其余指标应符合GB/T 6682中的一级水标准。

B.5.6 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ ；高纯氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

B.5.7 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.95\%$ 。

B.5.8 助燃气：压缩空气。

B.5.9 稀释气：高纯氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）或高纯空气（纯度 $\geq 99.999\%$ ），带除烃装置。

B.5.10 制冷剂：液氮，或其他制冷方式。

B.6 仪器和设备

B.6.1 气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器（FID）。

B.6.2 气相色谱-质谱仪：质谱部分具有电子轰击（EI）离子源。

注：本方法可选择两种方式进行。方式一：用冷冻浓缩/气相色谱-氢离子火焰检测器测定样品中 $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ 目标化合物，测定结束后，再用冷冻浓缩/气相色谱-质谱检测器测定样品中 C_4 以上目标化合物；方式二：气

相色谱配备微控流板和柱温箱冷却装置，且同时配备了氢离子火焰检测器和质谱检测器时，采用冷冻浓缩/气相色谱-氢离子火焰检测器/质谱检测器联用法测定样品中57种目标化合物，其中C₂~C₃目标化合物经微控流板分离至氢离子火焰检测器检测，C₄以上目标化合物经微控流板分离至质谱检测器检测。

B.6.3 毛细管色谱柱：石英毛细管色谱柱1，60 m×320 μm×1 μm，固定相为100%二甲基聚硅氧烷；石英毛细管色谱柱2，30 m×320 μm×0.2 μm，固定相为苯乙烯-二乙烯基苯；或使用其他等效的毛细管色谱柱。

B.6.4 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。采用液氮制冷。其他制冷方式如能达到有效除水汽、除二氧化碳效果，也可使用。气体冷阱浓缩仪与气相色谱仪连接管路均使用惰性化材质，并能在50°C~150°C范围加热。

B.6.5 浓缩仪自动进样器：可实现采样罐样品自动进样。

B.6.6 罐清洗装置：能将采样罐抽至真空（<6.7 Pa）；连接头为内壁惰性化处理的不锈钢材料，连接多个采样罐到清洗系统进行同时清洗。

B.6.7 气体稀释装置：最大稀释倍数可达100倍。

B.6.8 采样罐：内壁惰性化处理的不锈钢罐，容积3.2 L或6 L。

B.6.9 流量控制器：带有颗粒物过滤器，孔径≤10 μm，与采样罐配套使用，使用前需经校准流量计校准。

B.6.10 校准流量计：在10 ml/min~500 ml/min范围精确测定流量。

B.6.11 真空压力表：精度要求≤7 kPa（1 psi），压力范围：-101 kPa~202 kPa。

B.7 样品

B.7.1 采样罐的清洗和准备

使用罐清洗装置（B.6.6）对采样罐进行清洗，清洗过程可按罐清洗装置说明书操作进行，必要时可在50°C~80°C进行加温清洗。清洗完毕后，将采样罐抽至真空（<6.7 Pa），待用。每20只清洗完毕的采样罐，应至少取一只注入高纯氮气进行空白分析，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检查。

B.7.2 样品的采集和保存

样品采集采用恒定流量的方式进行。每次采样前，必须对流量控制器（B.6.9）进行校准。流量控制器用于控制采样过程中采样流量的恒定。采样流量按公式（B.1）计算：

$$F=P \times V / T \times 60 \quad (\text{B.1})$$

其中：F——流量，ml/min；

P——采样罐最终压力，atm；

V——采样罐体积，ml；

T——采样时间，h。

采样按以下步骤进行：

(1) 采样前，应检查采样罐真空度，以确保采样罐在存储和运输过程中没有泄露。

(2) 将采样罐带至采样点，取下进样口的防尘螺帽，安装流量控制器（B.6.9），拧开颗粒物过滤器螺帽，打开采样罐阀门，空气样品在压力差的作用下进入采样罐，开始恒流采样。

(3) 采样结束后，用手拧紧采样阀。切勿过于用力或使用不适当的工具过度拧紧采样阀，以防损坏采样阀并导致罐漏气。

(4) 采样前后，应在采样罐的标签上写好记录。

样品采集后尽快带回实验室分析，样品保存时间为30 d。

B.7.3 试样的制备

实际样品分析前，须使用真空压力表测定罐内压力，若罐压力小于83 kPa，必须用高纯氮气加压至101 kPa，并按公式（B.2）计算稀释倍数。

$$f=Y_a/X_a; \quad (B.2)$$

其中：f——稀释倍数，无量纲；

Y_a ——稀释后的采样罐绝对压力，kPa；

X_a ——稀释前的采样罐绝对压力，kPa。

样品分析后，测定的目标化合物浓度乘以稀释倍数即为空气样品中的目标化合物浓度。

B.7.4 空白试样的制备

B.7.4.1 实验室空白

将预先清洗好并抽至真空的采样罐（B.6.8）连在气体稀释装置（B.6.7）上，打开高纯氮气阀门。待采样罐压力达到预设值（一般为101 kPa）后，关闭采样罐阀门以及钢瓶气阀门。

B.7.4.2 运输空白

将高纯氮气注入预先清洗好并抽至真空的采样罐，将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。

B.8 分析步骤

B.8.1 仪器参考条件

B.8.1.1 样品预浓缩条件

样品预浓缩可采用液氮三级制冷或其他制冷方式，液氮制冷方式参考条件如下：

一级冷阱：捕集温度：-150℃；解析温度：10℃；阀温：100℃；烘烤温度：150℃；烘烤时间：15 min；一级冷阱的类型为填装玻璃微珠和TENAX的捕集阱；

二级冷阱：捕集温度：-30℃；解析温度：180℃；烘烤温度：190℃；烘烤时间：15 min；二级冷阱类型为填装TENAX的捕集阱；

三级聚焦：聚焦温度：-160℃；解析时间：2.5 min。

注：若采用其他制冷方式，预浓缩分析条件可参考仪器规定。

B.8.1.2 GC-FID/MS 分析条件

一般采用 GC-FID 分析 C₂~C₃ 目标化合物，采用 GC-MS 分析其余非甲烷碳氢目标化合物。

(1) GC-FID 分析 C₂~C₃ 目标化合物参考条件

色谱柱：石英毛细管色谱柱 2 (B.6.3)；

升温程序：35℃保持 5 min，以 5℃/min 的速率升温至 150℃，保持 0 min；再以 15℃/min 的速率升温至 220℃，保持 3 min；

色谱柱流量：1.5 ml/min；进样口温度：230℃；

检测器温度：300℃。

(2) GC-MS 分析其余目标化合物参考条件

色谱柱：石英毛细管色谱柱 1 (B.6.3)；

程序升温：35℃保持 5 min，以 5℃/min 的速率升温至 150℃，保持 0 min；再以 15℃/min 的速率升温至 220℃，保持 3 min；

色谱柱流量：1.5 ml/min；进样口温度：230℃；

MS 条件：扫描范围质荷比：29~180。

注：若气相色谱配备微控流板和柱温箱冷却装置，且同时配备了氢离子火焰检测器和质谱检测器时，分析参考条件如下：色谱柱：石英毛细管色谱柱 1 (B.6.3)；程序升温：-50℃保持 1 min，以 5℃/min 的速率升温至 150℃，，保持 0 min，再以 15℃/min 的速率升温至 220℃，保持 3 min；色谱柱流量：1.5 ml/min；进样口温度：230℃；FID 检测器温度：300℃；MS 条件：扫描范围质荷比：29~180。

B.8.2 仪器性能检查

每天分析前，GC-MS 系统必须进行仪器性能检查。将 200 ml 4-溴氟苯 (BFB) 标准使用气体经气体浓缩仪进样，得到的 BFB 关键离子丰度应满足表 B.1 中的要求，否则需对仪

器进行清洗和调整。

表 B.1 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 15%~40%	174	大于质量 95 的 50%
95	基峰, 100%相对丰度	175	质量 174 的 5%~9%
96	质量 95 的 5%~9%	176	质量 174 的 95%~105%
173	小于质量 174 的 2%	177	质量 176 的 5%~10%

B.8.3 校准

B.8.3.1 标准使用气体配制

采用气体稀释装置 (B.6.7), 通过调节标准混合气体和稀释气的流量比配制标准使用气体。标准气体气路的减压阀和连接气路应采用惰性化处理的不锈钢材质, 减少吸附。流量设定值应位于质量流量控制器满量程的10%~90%之间, 以获取更为准确的结果。稀释后标准气体浓度按公式 (B.3) 计算。

$$C_f = C_i \times \frac{f_i}{f_t} \quad (\text{B.3})$$

其中: C_f ——稀释后标准气体浓度, nmol/mol;

C_i ——标准气体初始浓度, nmol/mol;

f_i ——标准气体流量, ml;

f_t ——标准气体和稀释气总流量, ml。

B.8.3.2 内标使用气配制

将内标标准气 (B.5.3) 按照B.8.3.1的步骤配制成浓度为100 nmol/mol。

B.8.3.3 绘制校准曲线

分别抽取 50.0ml、100 ml、200 ml、400 ml、600ml、800 ml 混合标准使用气 (B.5.2), 同时加入 50.0 ml 内标标准使用气 (B.5.4) 绘制校准曲线, 相当于各校准点浓度分别为 1.25 nmol/mol、2.5 nmol/mol、5.0 nmol/mol、10.0 nmol/mol、15.0 nmol/mol、20.0 nmol/mol (可根据实际样品情况调整), 内标物浓度为 12.5 nmol/mol。按照仪器参考条件, 依次从低浓度到高浓度进行测定, 记录标准系列目标化合物及内标的保留时间、定量离子的响应值 (各组分的特征离子见表 D.2)。校准曲线至少应含 5 个浓度点 (不含 0 点), 浓度选取可根据样品实际情况进行调整。

以 C_2 ~ C_3 目标化合物浓度为横坐标, 色谱峰响应值为纵坐标, 绘制校准曲线。

其余目标化合物采用平均相对响应因子法绘制校准曲线, 按照公式 (B.4) 计算相对响应因子, 按公式 (B.5) 计算目标化合物全部标准浓度点的平均相对响应因子。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \quad (B.4)$$

式中：RRF_i——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i——标准系列中第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

A_{ISi}——标准系列中第 i 点内标定量离子的响应值；

ρ_{IS}——标准系列中内标的摩尔分数，nmol/mol；

ρ_i——标准系列中第 i 点目标化合物的摩尔分数，nmol/mol。

目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式 (B.5) 进行计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (B.5)$$

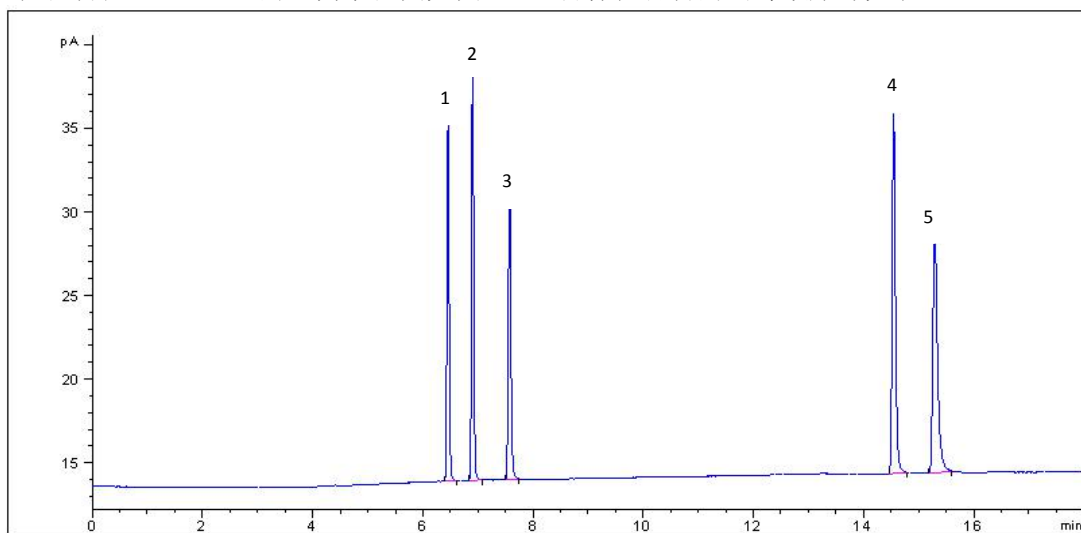
式中： \overline{RRF} ——目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n——标准系列点数。

B.8.3.4 色谱图

在规定的色谱条件下，C₂~C₃ 目标化合物在 GC-FID 上的色谱图见图 B.1，其余目标化合物在 GC-MS 上的总离子流图见图 B.2，目标化合物的出峰顺序详见表 D.2。



1-乙烯；2-乙炔；3-乙烷；4-丙烯；5-丙烷

图 B.1 C₂~C₃ 目标化合物的色谱图

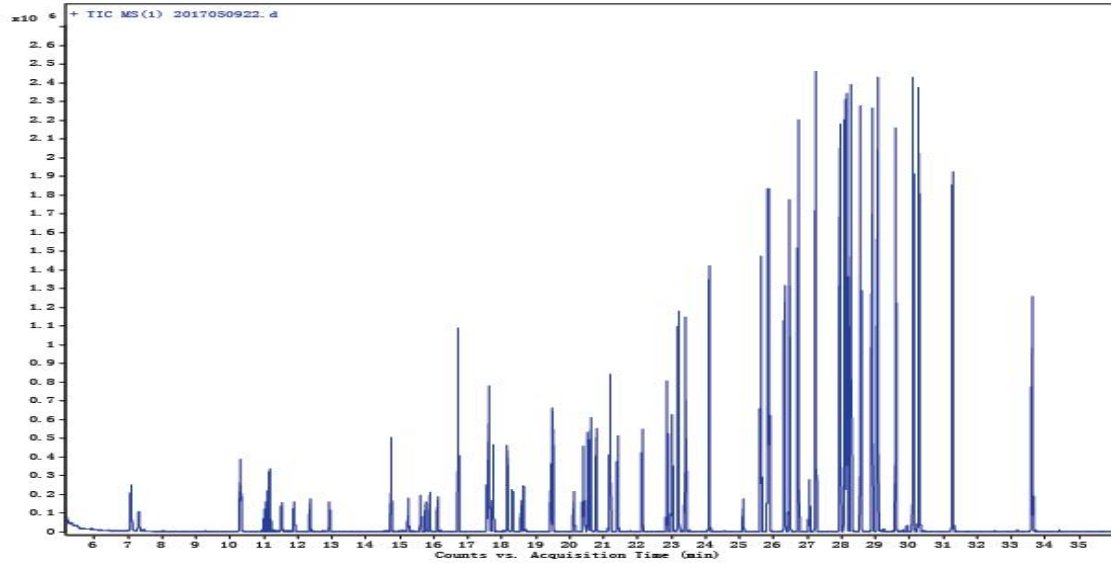


图 B.2 其余目标化合物总离子流图

B.8.4 试样测定

将制备好的样品 (B.7.3) 固定于自动进样器上, 取样 400 ml 样品浓缩分析, 同时加入 50.0 ml 内标标准使用气 (B.5.4), 按照仪器参考条件 (B.8.1) 进行测定。

B.8.5 空白样品测定

按照与样品测定相同的步骤进行实验室空白 (B.7.4.1) 和运输空白 (B.7.4.2) 的测定。

B.9 结果计算与表示

B.9.1 目标化合物的定性

C₂~C₃ 目标化合物根据相对保留时间定性; 其余目标化合物根据相对保留时间、样品与标准质谱图比较进行定性。

应多次分析标准气体得到目标化合物的保留时间均值, 以平均保留时间±3 倍的标准偏差为保留时间窗口, 样品中目标化合物的保留时间应在其范围内。

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的相对偏差应在 ±30% 以内。

B.9.2 目标化合物的定量

B.9.2.1 C₂~C₃ 目标化合物的定量

用外标法定量, 按照公式 (B.6) 计算

$$\rho_x = \rho_a \times \frac{M}{22.4} \times f \quad (\text{B.6})$$

式中: ρ_x ——样品中目标化合物的浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

ρ_a ——从校准曲线上得到的目标化合物的摩尔分数, nmol/mol ;

M——目标化合物的摩尔质量，g/mol；

22.4——标准状态下（273.15 K，101.325 kPa 下）气体的摩尔体积，L/mol；

f ——稀释倍数。

B.9.2.2 其余目标化合物的定量

用内标法定量，按照公式（B.7）进行计算，各个化合物所对应的不同内标物及定量离子参照表 D.2 执行。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \times \frac{M}{22.4} \times f \quad (\text{B.7})$$

式中： ρ_x ——样品中目标化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

A_x ——目标化合物定量离子的响应值；

A_{IS} ——内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——样品中内标物的摩尔分数，nmol/mol；

\overline{RRF} ——目标化合物的平均相对响应因子；

M——目标化合物的摩尔质量，g/mol；

22.4——标准状态下（273.15 K，101.325 kPa 下）气体的摩尔体积，L/mol；

f ——稀释倍数。

B.10 质量保证和质量控制

B.10.1 采样过程的质量保证和质量控制

B.10.1.1 罐清洁度检验

采样罐内壁须经惰性化处理。采样罐专罐专用，不得与污染源的采样罐混用。

清洁度检验方法：空白采样罐充入稀释气（B.5.9），按照与样品相同的分析步骤进行测试，每个目标化合物检出浓度应小于本实验室的方法检出限。

B.10.1.2 罐泄漏检查

每一个采样罐均应进行泄漏检查。可采用加压或抽真空方式进行。

将采样罐内充入气体至207 kPa (30 psig)，关闭阀门放置24 h后检验，罐内压降不超过13.8 kPa(2 psig)；或将采样罐内抽真空至6.7 Pa (50 mtorr)，关闭阀门放置24 h后检验，罐内真空度与原真空度差值不高于2.6 Pa (20 mtorr)。

B.10.1.3 采样部件要求

采样部件（管道、阀门）材质应为不锈钢或硼硅玻璃；流量控制器前端必须装有防止颗粒物进入采样系统的2 μm 过滤器；采样部件的清洁只能用蒸馏水，不能用清洁剂或化学溶

剂（丙酮、乙醇等）。

B.10.1.4 流量控制器的校准

每次采样前，流量控制器（B.6.9）必须进行校准，校准程序参照流量控制器说明书进行。

B.10.2 分析过程的质量保证和质量控制

B.10.2.1 仪器性能检查

气体稀释装置（B.6.7）的质量流量计每年至少校准一次。

每批样品分析之前或每 24 h 内，需进行仪器性能检查，得到的 BFB 质谱图离子丰度必须全部符合表 B.1 中的要求。

B.10.2.2 系统泄露检查

在样品分析前，必须进行系统泄露检查。检查方式为：打开预浓缩软件，在进气口均处于关闭的状态下，点击检漏按钮，进入检漏界面，可选抽真空或加压方式进行。

B.10.2.3 初始校准

校准曲线至少包含 5 个浓度水平（不含 0 点），初始校准曲线相关系数 ≥ 0.99 或相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应 $\leq 30\%$ ，否则应查找原因并重新建立校准曲线。

B.10.2.4 连续校准

每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点，每个目标化合物的测定结果与初始浓度值相对偏差应 $\leq 30\%$ ，否则应重新制作校准曲线。

B.10.2.5 仪器空白

每批样品分析之前或每 24 h 内，需分析一次仪器空白，具体测试方法为：设置进样体积为 0，按照与样品测定相同的步骤进行分析，每个目标化合物的测定结果须小于本实验室的方法检出限，否则应查找原因。

B.10.2.6 内标

内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不超过 20 s，定量离子响应值变化在-50%~50%之间。

B.10.2.7 样品

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个实验室空白样品和一个运输空白样品，实验室空白和运输空白样品中每个目标化合物的测定结果均应低于本实验室的方法检出限。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个平行样，平行样分析时目标化

合物的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

B.10.2.8 检出限 (MDL)

实验室每年至少测定一次方法检出限，仪器维修或有较大变动后，需重新测定检出限。

附录 C

(资料性附录)

环境空气 臭氧前体有机物的测定 罐采样/气相色谱-氢离子火焰检测法

警告：本方法所使用标准品为易散逸的有毒化合物，应在通风条件下使用，操作应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

C.1 适用范围

本方法规定了测定环境空气中臭氧前体有机物的罐采样/气相色谱-氢离子火焰检测方法。

本方法适用于环境空气中乙烯等 57 种臭氧前体有机物的测定。如果通过方法适用性验证，其他挥发性有机物也可以采用本方法测定。

C.2 规范性引用文件

本方法内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本方法。

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

C.3 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，然后样品经冷阱预浓缩，除去水及惰性气体后，进入气相色谱分离，用氢火焰离子化检测器检测，保留时间定性，外标法定量。

C.4 干扰及消除

C.4.1 实验室环境应完全远离有机溶剂，保证没有有机溶剂和其他挥发性有机物的本底干扰。

C.4.2 进样系统、预浓缩系统中气路连接材料挥发出的挥发性有机物会对分析造成干扰，适当升高温度、延长烘烤时间，将干扰降至最低。

C.4.3 所有样品经过的管路和接头均需进行惰性化处理并保温，以消除样品吸附、冷凝和交叉污染。

C.4.4 易挥发性有机物（尤其是氟碳化合物）在运输保存过程中可能会经阀门等部件扩散进罐中，从而污染样品，当样品罐内压力小于大气压时尤其容易发生。样品采集结束后，须确

认阀门完全关闭，用密封帽密封罐采样口，隔绝外界气体，可有效降低此类干扰。

C.4.5 样品中过量的水汽和二氧化碳将会对分析造成干扰，所以分析系统必须装有除水和除二氧化碳装置。

C.4.6 同时分析高浓度样品和低浓度样品时，高浓度样品会对低浓度样品的检测产生记忆效应。因此，在分析一个高浓度样品后，应伴随分析一个空白样品，以确认系统是否受到污染。

C.4.7 每个被测高浓度样品的真空罐清洗后，应在下一次使用前进行本底污染分析。

C.5 试剂和材料

C.5.1 标准气：57种VOCs标准气体，浓度为1 $\mu\text{mol/mol}$ 。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）。

C.5.2 标准使用气：使用气体稀释装置（C.6.6），将标准气（C.5.1）用高纯氮气（C.5.7）稀释至10 nmol/mol ，可保存30 d。

C.5.3 实验用水：电阻率 $\geq 18.0\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ （25 $^{\circ}\text{C}$ ），其余指标应符合GB/T 6682中的一级水标准。

C.5.4 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

C.5.5 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.95\%$ 。

C.5.6 助燃气：压缩空气。

C.5.7 稀释气：高纯氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）或高纯空气（纯度 $\geq 99.999\%$ ），带除烃装置。

C.5.8 制冷剂：液氮，或其他制冷方式。

C.6 仪器和设备

C.6.1 气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器（FID）。

C.6.2 毛细管色谱柱：石英毛细管色谱柱1，60 $\text{m}\times 320\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ ，固定相为100%二甲基聚硅氧烷；石英毛细管色谱柱2，30 $\text{m}\times 320\ \mu\text{m}\times 0.2\ \mu\text{m}$ ，固定相为苯乙烯-二乙烯基苯；或使用其他等效的毛细管色谱柱。

C.6.3 气体冷阱浓缩仪：具有自动定量取样汽及自动添加标准气体、内标的功能。采用液氮制冷，其他制冷方式如能达到有效除水汽、除二氧化碳效果，也可使用。气体冷阱浓缩仪与气相色谱仪连接管路均使用惰性化材质，并能在50 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 范围加热。

C.6.4 浓缩仪自动进样器：可实现采样罐样品自动进样。

C.6.5 罐清洗装置：能将采样罐抽至真空（ $< 6.7\ \text{Pa}$ ）；连接头为内壁惰性化处理的不锈钢材料，连接多个采样罐到清洗系统进行同时清洗。

C.6.6 气体稀释装置：最大稀释倍数可达100倍。

C.6.7 采样罐：内壁惰性化处理的不锈钢罐，容积3.2 L或6 L。

C.6.8 流量控制器：带有颗粒物过滤器，孔径 $\leq 10\ \mu\text{m}$ ，与采样罐配套使用，使用前需经校准流量计校准。

C.6.9 校准流量计：在10 ml/min~500 ml/min范围精确测定流量。

C.6.10 真空压力表：精度要求 $\leq 7\ \text{kPa}$ （1 psi），压力范围：-101 kPa~202 kPa。

C.7 样品

参见附录B中B.7。

C.8 分析步骤

C.8.1 仪器参考条件

C.8.1.1 样品预浓缩参考条件（液氮制冷）

一级冷阱：捕集温度：-150℃；解析温度：10℃；阀温：100℃；烘烤温度：150℃；烘烤时间：15 min；

二级冷阱：捕集温度：-30℃；解析温度：180℃；烘烤温度：190℃；烘烤时间：15 min；

三级聚焦：聚焦温度：-160℃；解析时间：2.5 min。

注：若采用其他制冷方式，预浓缩分析条件可参考仪器规定。

C.8.1.2 GC-FID 分析条件

C₂~C₃目标化合物采用石英毛细管色谱柱2（C.6.2）测定；其他目标化合物采用石英毛细管色谱柱1（C.6.2）测定，参考条件如下：

程序升温：36℃保持 5 min，以 5℃/min 的速率升温至 150℃，保持 0 min；再以 15℃/min 的速率升温至 220℃，保持 15 min。

色谱柱流量：1.5 ml/min；

进样口温度：180℃。

C.8.2 校准

C.8.2.1 标准使用气体配制

采用气体稀释装置（C.6.6），通过调节标准混合气体和稀释气的流量比配制标准使用气体。标气气路的减压阀和连接气路应采用惰性化处理的不锈钢材质，减少吸附。流量设定值应位于质量流量控制器满量程的10%~90%之间，以获取更为准确的结果。稀释后标气浓度按公式（C.1）计算。

$$C_f = C_i \times \frac{f_i}{f_t} \quad (\text{C.1})$$

其中： C_f ——稀释后标气浓度，nmol/mol；

C_i ——标气初始浓度，nmol/mol；

f_i ——标气流量，ml；

f_t ——标气和稀释气总流量，ml。

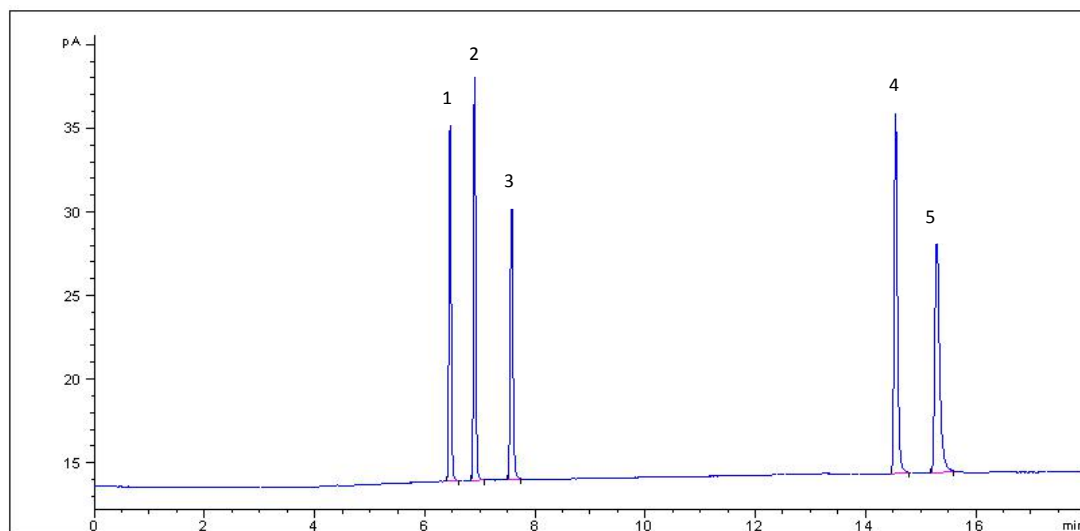
C.8.2.2 绘制校准曲线

分别抽取 50.0ml、100 ml、200 ml、400 ml、600ml、800 ml 混合标准使用气 (C.5.2)，相当于各校准点浓度分别 nmol/mol、2.5 nmol/mol、5.0 nmol/mol、10.0 nmol/mol、15.0 nmol/mol、20.0 nmol/mol (可根据实际样品情况调整)，按照仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行测定，记录标准系列目标化合物的保留时间和响应值，以目标化合物的浓度为横坐标，色谱峰响应值为纵坐标，绘制校准曲线。

校准曲线至少应含 5 个浓度点，浓度选取可根据样品实际情况进行调整。

C.8.2.3 色谱图

在规定的色谱条件下， $C_2\sim C_3$ 目标化合物的色谱图见图 C.1，其余目标化合物的色谱图见图 C.2。



1-乙烯；2-乙炔；3-乙烷；4-丙烯；5-丙烷

图 C.1 $C_2\sim C_3$ 目标化合物的色谱图

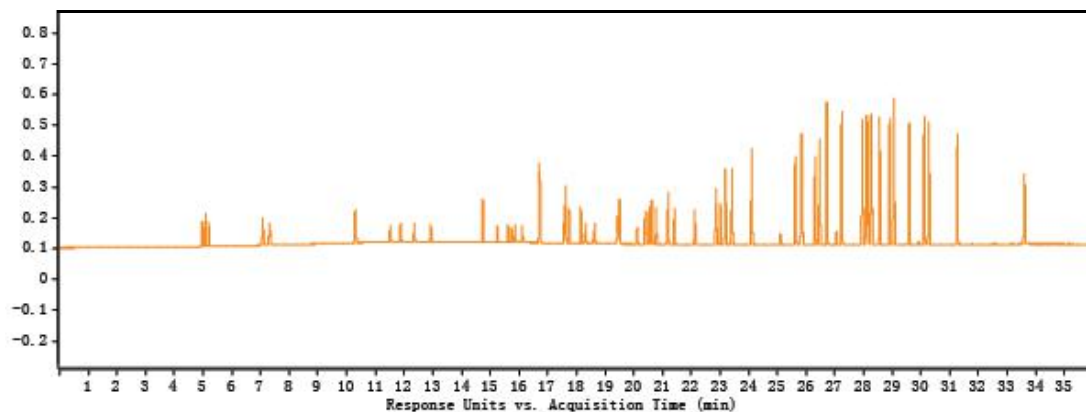


图 C.2 其余目标化合物色谱图

C.8.3 试样的测定

将制备好的样品固定于自动进样器上，取 400 ml 样品浓缩分析，按照仪器参考条件（C.8.1）进行测定。

C.8.4 空白试样的测定

按照与样品测定相同的步骤进行实验室空白和运输空白的测定。

C.9 结果计算与表示

C.9.1 目标化合物的定性

目标化合物根据相对保留时间定性，应多次分析标准气体得到目标化合物的保留时间均值，以平均保留时间 ± 3 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标化合物的保留时间应在其范围内。

C.9.2 目标化合物的定量

用外标法定量，按照公式（C.2）计算

$$\rho_x = \rho_a \times \frac{M}{22.4} \times f \quad (\text{C.2})$$

式中： ρ_x —— 样品中目标化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_a —— 从校准曲线上得到的目标化合物的摩尔分数， nmol/mol ；

M —— 目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

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

f —— 稀释倍数。

C.10 质量保证和质量控制

C.10.1 采样过程的质量保证和质量控制

参见附录B中B.10.1。

C.10.2 分析过程的质量保证和质量控制

C.10.2.1 质量流量计校准

气体稀释装置（C.6.6）的质量流量计每年至少校准一次。

C.10.2.2 系统泄露检查

在样品分析前，必须进行系统泄露检查。检查方式为：打开预浓缩软件，在进气口均处于关闭的状态下，点击检漏按钮，进入检漏界面，可选抽真空或加压方式进行。

C.10.2.3 初始校准

校准曲线至少包含 5 个浓度系列，初始校准曲线相关系数 ≥ 0.99 ，否则应查找原因并重新建立校准曲线。

C.10.2.4 连续校准

每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点，每个目标化合物的测定结果与初始浓度值相对偏差应 $\leq 30\%$ ，否则应重新制作校准曲线。

C.10.2.5 仪器空白

每批样品分析之前或每 24 h 内，需分析一次仪器空白，具体测试方法为：设置进样体积为 0，按照与样品测定相同的步骤进行分析，每个目标化合物的测定结果须小于本实验室的方法检出限，否则应查找原因。

C.10.2.6 样品

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个实验室空白样品和一个运输空白样品，实验室空白和运输空白样品中每个目标化合物的测定结果均应低于本实验室的方法检出限。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个平行样，平行样分析时目标化合物的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

C.10.2.7 检出限（MDL）

实验室每年至少测定一次方法检出限，仪器更新或有较大变动时需重测检出限。

附录 D

(资料性附录)

环境空气 臭氧前体有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法

警告：本方法所使用标准品为易散逸的有毒化合物，应在通风条件下使用，操作应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

D.1 适用范围

本方法规定了环境空气中 57 种臭氧前体有机物手工监测的罐采样/气相色谱-质谱法的测定方法。

本方法适用于环境空气和无组织排放废气中乙烷、乙烯等 57 种臭氧前体有机物的手工监测。

D.2 规范性引用文件

本方法内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本方法。

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

D.3 方法原理

用内壁经硅烷化处理的不锈钢采样罐采集环境空气样品，样品经三级冷阱预浓缩后，除去水及惰性气体，经气相色谱分离后质谱检测器检测。根据色谱峰的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性，内标法定量。

D.4 干扰及消除

D.4.1 实验室环境应完全远离有机溶剂，保证没有有机溶剂和其他挥发性有机物的本底干扰。

D.4.2 进样系统、预浓缩系统中气路连接材料挥发出的挥发性有机物会对分析造成干扰，适当升高温度、延长烘烤时间，将干扰降至最低。

D.4.3 所有样品经过的管路和接头均需进行惰性化处理并保温，以消除样品吸附、冷凝和交叉污染。

D.4.4 易挥发性有机物（尤其是氟碳化合物）在运输保存过程中可能会经阀门等部件扩散进

罐中，从而污染样品，当样品罐内压力小于大气压时尤其容易发生。样品采集结束后，须确认阀门完全关闭，用密封帽密封罐采样口，隔绝外界气体，以有效降低此类干扰。

D.4.5 样品中过量的水汽和二氧化碳将会对分析造成干扰，所以分析系统必须装有除水和除二氧化碳装置。

D.4.6 同时分析高浓度样品和低浓度样品时，高浓度样品会对低浓度样品的测定产生记忆效应。因此，在分析一个高浓度样品后，应伴随分析一个空白样品，以确认系统是否受到污染。

D.4.7 每个被测高浓度样品的真空罐清洗后，应在下一次使用前进行本底污染分析。

D.5 试剂和材料

D.5.1 标准气：57种VOCs标准气体，浓度约为1 $\mu\text{mol/mol}$ 。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）。

D.5.2 标准使用气：使用气体稀释装置（D.6.6），将标准气（D.5.1）用高纯氮气（D.5.9）稀释至10 nmol/mol，可保存30 d。

D.5.3 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、4-溴氟苯。浓度约为1 $\mu\text{mol/mol}$ 。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）。

D.5.4 内标标准使用气：使用气体稀释装置（D.6.6），将内标标准气（D.5.3）用高纯氮气（D.5.9）稀释至100 nmol/mol，可保存30 d。

D.5.5 实验用水为新制备的去离子水。

D.5.6 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ ；高纯氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

D.5.7 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.95\%$ 。

D.5.8 助燃气：压缩空气。

D.5.9 稀释气：高纯氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）或高纯空气（纯度 $\geq 99.999\%$ ），带除烃装置。

D.5.10 制冷剂：液氮，或其他制冷方式。

D.6 仪器和设备

D.6.1 气相色谱-质谱仪：气相部分具分流/不分流进样口和程序升温功能，可配有柱温箱冷却装置。质谱部分具70 eV电子轰击（EI）离子源，四极杆质谱仪。

D.6.2 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。采用液氮制冷，其他制冷方式如能达到有效除水汽、除二氧化碳效果，也可使用。气体冷阱浓缩仪与气相色谱仪连接管路均使用惰性化材质，并能在50°C~150°C范围加热。

D.6.3 毛细管色谱柱：石英毛细管色谱柱1，60 m \times 320 μm \times 1 μm ，固定相为100%二甲基聚硅

氧烷；石英毛细管色谱柱2，30 m×1 mm，固定相为苯乙烯-二乙烯基苯；或使用其他等效的毛细管色谱柱。

D.6.4 自动进样器：可实现采样罐样品自动进样。

D.6.5 罐清洗装置：能将采样罐抽至真空（<6.7 Pa）；连接头为内壁惰性化处理的不锈钢材料，连接多个采样罐到清洗系统进行同时清洗。

D.6.6 气体稀释装置：可二级稀释，稀释倍数>100 倍。

D.6.7 采样罐：内壁经惰性化处理的不锈钢罐，容积 3.2 L 或 6 L。

D.6.8 带限流阀的积分采样器：采样流量可调，采样前用流量校准装置校准流量。

D.7 样品

参见附录 B 中 B.7。

D.8 分析步骤

D.8.1 样品预浓缩参考条件

样品预浓缩可采用液氮三级制冷或其他制冷方式，液氮制冷方式参考条件如下。

一级冷阱：捕集温度：-150℃；捕集流速：100 ml/min；解析预加热温度：-50℃；解析温度：10℃；烘烤温度：150℃，烘烤时间：10 min。一级冷阱的类型为填装玻璃微珠和 TENAX 的捕集阱。

二级冷阱：捕集温度为-30℃；捕集流速为 10 ml/min，捕集体积为 40 ml；解析温度为 160℃；解析时间：3.0 min；烘烤温度为 190℃；烘烤时间：10 min。二级冷阱类型为填装 TENAX 的捕集阱。

三级聚焦：聚焦温度为-160℃；进样时间为 2.0 min。系统烘烤时间为 10 min。

注：若采用其他制冷方式，预浓缩分析条件可参考仪器规定。

D.8.2 气相色谱参考条件

样品分析时，可根据实验室仪器配置的具体情况选择合适的分析方法。如果实验室内气相色谱仪配有柱温箱冷却装置，气相色谱参数参考（D.8.2.1）；如果气相色谱仪无柱温箱冷却装置，气相色谱参数可参考（D.8.2.2）

D.8.2.1 气相色谱仪配有柱温箱冷却装置的气相色谱参数

毛细管柱：石英毛细管色谱柱 1（D.6.3），或其他等效毛细管柱；程序升温：-50℃保持 6 min，以 15℃/min 升温到 10℃，再以 4℃/min 升温到 150℃，再以 15℃/min 升温到 240℃。

色谱柱流量：1.2 ml/min；

进样口温度：180℃；

溶剂延迟：4.0 min。

D.8.2.2 气相色谱仪无柱温箱冷却装置的气相色谱参数

毛细管柱：石英毛细管色谱柱 1 (D.6.3)、石英毛细管色谱柱 2 (D.6.3)；程序升温：36℃保持 5 min,以 5℃/min 的速率升温至 150℃，保持 0 min；再以 15℃/min 的速率升温至 220℃，保持 15 min。

色谱柱流量：1.2 ml/min；

进样口温度：180℃；

溶剂延迟：1.5 min。

D.8.3 质谱参考条件

接口温度：280℃；

离子源温度：230℃；

四极杆温度：250℃；

扫描方式：选择离子扫描 (SIM)，各化合物组分特征离子见表 D.2。

D.8.4 校准

D.8.4.1 仪器性能检查

每天分析前，GC-MS 系统必须进行仪器性能检查。将 200 ml 4-溴氟苯 (BFB) 标准使用气体经气体浓缩仪进样，得到的 BFB 关键离子丰度应满足表 D.1 中的要求，否则需对仪器进行清洗和调整。

表 D.1 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 15%~40%	174	大于质量 95 的 50%
95	基峰，100%相对丰度	175	质量 174 的 5%~9%
96	质量 95 的 5%~9%	176	质量 174 的 95%~105%
173	小于质量 174 的 2%	177	质量 176 的 5%~10%

D.8.4.2 标准使用气体配制

参见附录 B 中 B.8.3.1 中相关内容。

D.8.4.3 绘制校准曲线

分别抽取 50.0ml、100 ml、200 ml、400 ml、600ml、800 ml 混合标准使用气 (D.5.2)，同时加入 50.0 ml 内标标准使用气 (D.5.4) 绘制校准曲线，相当于各校准点浓度分别为 1.25

nmol/mol、2.5 nmol/mol、5.0 nmol/mol、10.0 nmol/mol、15.0 nmol/mol、20.0 nmol/mol（可根据实际样品情况调整），内标物浓度为 12.5 nmol/mol。按照仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行测定，记录标准系列目标化合物及内标的保留时间、定量离子的响应值（各组分的特征离子见表 D.2）。校准曲线至少应含 5 个浓度点，浓度选取可根据样品实际情况进行调整。

D.8.5 分析步骤

将样品固定于自动进样器上，取 400 ml 样品浓缩分析。以连续校准样品、实验室空白、运输空白、样品的顺序测定，分析完高浓度样品后，应分析一个实验室空白，确定无交叉污染后方可进行后续样品分析。

具有柱温箱冷却装置的气相色谱仪可参考（D.8.2.1）的气相参数和其他仪器参数进行样品分析。

无柱温箱冷却装置的样品，使用石英毛细管色谱柱 2（D.6.3）分析乙烷、乙烯、乙炔、丙烷和丙烯 5 组分，其余组分使用石英毛细管色谱柱 1（D.6.3）分析。气相色谱参数参考（D.8.2.2），其余参数同上。

D.8.6 色谱图

具备柱温箱冷却装置分析的 57 种挥发性有机物的选择离子流图见图 D.1；无柱温箱冷却装置，两根不同极性毛细管柱分析的 57 种挥发性有机物的选择离子流图见图 D.2。

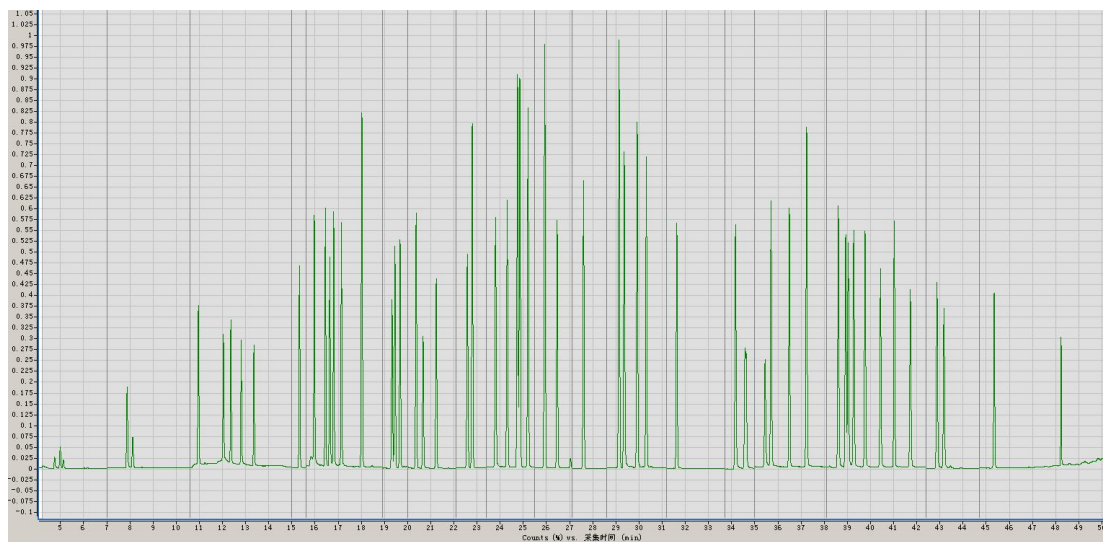


图 D.1 冷柱温进样，57 种挥发性有机物选择离子流图

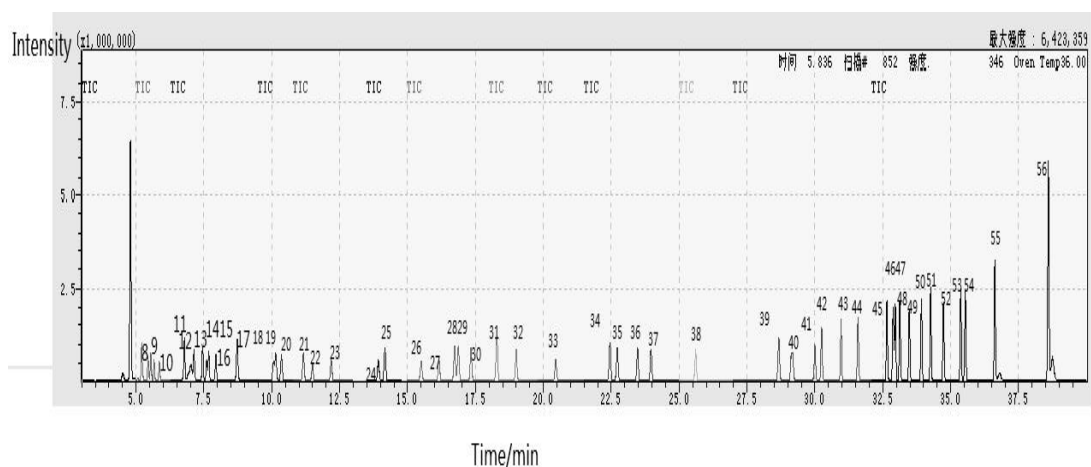
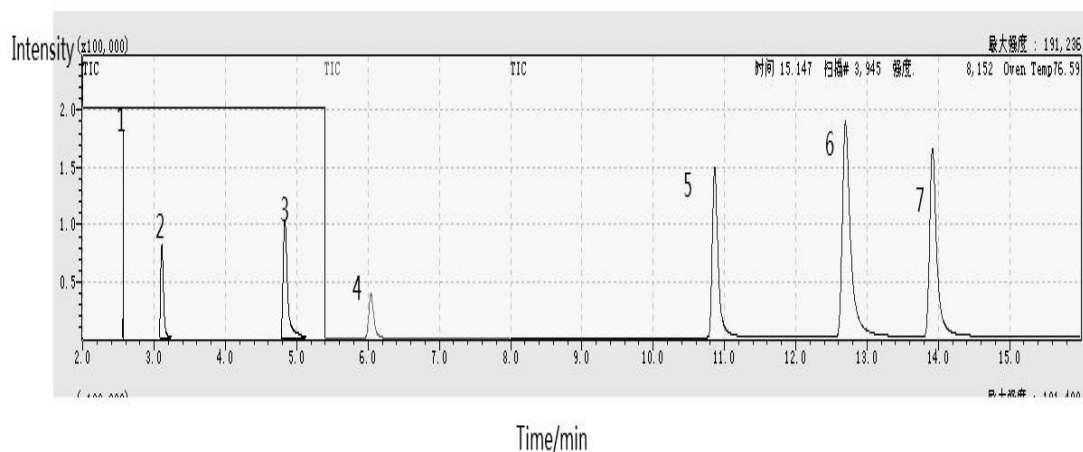


图 D.2 两根不同极性毛细管柱分析的 57 种挥发性有机物的选择离子流图

D.9 结果计算及表示

D.9.1 定性结果

目标化合物根据相对保留时间、样品与标准质谱图比较进行定性。

应多次分析标准气体得到目标化合物的保留时间均值，以平均保留时间 ± 3 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标化合物的保留时间应在其范围内。

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的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

D.9.2 定量结果

用内标法定量，各个化合物所对应的不同内标物及定量离子参照表 D.2 执行，按照公式 (D.1) 进行计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times RRF} \times \frac{M}{22.4} \times f \quad (\text{D.1})$$

式中： ρ_x ——样品中目标化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

A_x ——目标化合物定量离子的响应值；

A_{IS} ——内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——样品中内标物的摩尔分数， nmol/mol ；

\overline{RRF} ——目标化合物的平均相对响应因子；

M ——目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

22.4——标准状态下（273.15 K，101.325 kPa 下）气体的摩尔体积， L/mol ；

f ——稀释倍数。

D.10 质量保证和质量控制

D.10.1 采样过程的质量保证和质量控制

参见附录 B 中 B.10.1。

D.10.2 分析过程的质量保证和质量控制

(1) 每 20 只清洗完毕的采样罐应至少抽取一只注入高纯氮气（D.5.9）进行空白分析，每种化合物的检出浓度应低于 0.2 ppbv，所有组分的加和应低于 10 ppbv。

(2) 实验室空白和运输空白中目标组分的浓度应低于 3 倍本实验室方法检出限，所有组分的加和应低于 10 ppbv。实验室空白是注入清洁采样罐中的高纯氮气，初始校准、连续校准或分析完高浓度样品后应做一个实验室空白，确保无交叉污染。

(3) 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个平行样，平行样品的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

(4) 初始校准。校准曲线至少需要 5 个浓度梯度，目标化合物相对相应因子的相对标准偏差（RSD） $\leq 30\%$ ，否则应查找原因并重新绘制曲线。

(5) 连续校准。每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点，每个目标化合物的测定结果与初始浓度值相对偏差应 $\leq 30\%$ ，否则应重新制作校准曲线。

(6) 实验室每年至少测定一次方法检出限，仪器维修或有较大变动后，需重新测定检出限。

表 D.2 目标化合物出峰顺序及定量离子、辅助离子一览表

序号	目标化合物名称	保留时间 (min)	定量离子	辅助离子	对应内标
1	乙烯	6.51	28	27、26	--
2	乙炔	6.93	26	25、24	--
3	乙烷	7.61	28	27、29	--
4	丙烯	7.078	41	42、39	一溴一氯甲烷
5	丙烷	7.314	44	43、39	一溴一氯甲烷
6	异丁烷	10.301	43	42、41	一溴一氯甲烷
7	1-丁烯	11.506	41	39、56	一溴一氯甲烷
8	正丁烷	11.872	58	42、41	一溴一氯甲烷
9	反式-2-丁烯	12.343	56	41、50	一溴一氯甲烷
10	顺式-2-丁烯	12.921	56	55、41、39	一溴一氯甲烷
11	异戊烷	14.735	57	43、72	一溴一氯甲烷
12	1-戊烯	15.240	42	55、70	一溴一氯甲烷
13	正戊烷	15.606	43	42、41	一溴一氯甲烷
14	异戊二烯	15.748	55	70、39	一溴一氯甲烷
15	反式-2-戊烯	15.865	67	53、39	一溴一氯甲烷
16	顺式-2-戊烯	16.107	55	70、42	一溴一氯甲烷
17	2, 2-二甲基丁烷	16.716	57	71、43	一溴一氯甲烷
18	环戊烷	17.613	42	55、70	一溴一氯甲烷
19	2, 3-二甲基丁烷	17.613	42	43、71、55	一溴一氯甲烷
20	2-甲基戊烷	17.744	43	71、41	一溴一氯甲烷
21	3-甲基戊烷	18.152	57	56、41	一溴一氯甲烷
22	1-己烯	18.317	56	41、84	一溴一氯甲烷
IS1	一溴一氯甲烷	18.519	130	128、49	--
23	正己烷	18.637	57	41、86	1,2-二氟苯
24	甲基环戊烷	19.499	57	43、85	1,2-二氟苯
25	2, 4-二甲基戊烷	19.499	56	69、41、84	1,2-二氟苯
26	苯	20.116	78	77、52	1,2-二氟苯
27	环己烷	20.531	56	69、84	1,2-二氟苯
IS2	1,2-二氟苯	20.547	114	63	--
28	2-甲基己烷	20.612	43	57、85	氯苯-d5
29	2,3-二甲基戊烷	20.770	56	43、71	氯苯-d5
30	3-甲基己烷	20.770	57	43、70	氯苯-d5
31	2,2,4-三甲基戊烷	21.180	57	56、41	氯苯-d5
32	正庚烷	21.416	57	71、43、100	氯苯-d5
33	甲基环己烷	22.129	83	98、55	氯苯-d5
34	2,3,4-三甲基戊烷	22.863	43	71、55	氯苯-d5

35	甲苯	23.018	57	43、70、99	氯苯-d5
36	2-甲基庚烷	23.189	91	92	氯苯-d5
37	3-甲基庚烷	23.410	85	57、43	氯苯-d5
38	正辛烷	24.101	85	71、57	氯苯-d5
IS3	氯苯-d5	25.079	117	119、82	--
39	乙基苯	25.622	91	106	氯苯-d5
40	间-二甲苯	25.842	91	106	氯苯-d5
41	对-二甲苯	25.842	91	106	氯苯-d5
42	苯乙烯	26.323	85	57、128、43	氯苯-d5
43	邻二甲苯	26.470	104	78	氯苯-d5
44	正壬烷	26.723	91	106	氯苯-d5
IS4	4-溴氟苯	26.955	174	176	--
45	异丙基苯	27.242	105	120	4-溴氟苯
46	正丙苯	27.950	91	120	4-溴氟苯
47	间-乙基甲苯	28.098	105	120	4-溴氟苯
48	对-乙基甲苯	28.162	105	120	4-溴氟苯
49	1, 3, 5-三甲基苯	28.278	105	120	4-溴氟苯
50	邻-乙基甲苯	28.563	105	120	4-溴氟苯
51	1, 2, 4-三甲基苯	28.901	57	76、85、142	4-溴氟苯
52	正癸烷	29.060	105	120	4-溴氟苯
53	1, 2, 3-三甲基苯	29.596	105	120	4-溴氟苯
54	间-二乙基苯	30.109	119	105、134	4-溴氟苯
55	对-二乙基苯	30.280	119	105、134	4-溴氟苯
56	正十一烷	31.266	57	71、156	4-溴氟苯
57	正十二烷	33.609	57	57、71、120	4-溴氟苯

附录 E
(资料性附录)
相关记录表格示例

表 E.1 采样记录表

采样日期 _____ 采样地点 _____ 经度 _____ 纬度 _____ 天气状况 _____

监测项目	仪器型号及编号	样品编号	采样时间			采样流量 (L/min)		采样平均流量 (L/min)	气象五参数					累计实况体积 (m ³)	累计标准状态体积 (Rm ³)
			开始时间	结束时间	累积时间	采样前	采样后		气温 (°C)	气压 (kPa)	相对湿度 (%)	风速 (m/s)	主导风向		

备注：建议采集并留存采样期间点位周围环境图像信息。

采样：

校对：

审核：

表 E.2 监测数据汇总上报表

序号	名称	样品编号			
		180101-0:00-3:00
1	丙烯				
2	丙烷				
3	异丁烷				
4	正丁烯				
5	正丁烷				
6	顺-2-丁烯				
7	反-2-丁烯				
8	异戊烷				
9	1-戊烯				
10	正戊烷				
...				