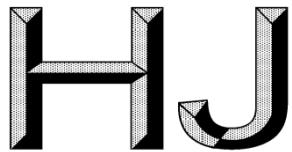


附件2



# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

---

## 环境空气 挥发性有机物气相色谱连续 自动监测技术规范

Technical specifications for continuous automated monitoring of volatile  
organic compounds in ambient air by gas chromatography

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环 境 部 发布

## 目 次

前言 .....	II
1 适用范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 方法原理与系统组成 .....	2
5 技术性能要求 .....	5
6 安装、调试、试运行与验收 .....	8
7 系统日常运行维护 .....	18
8 质量保证和质量控制 .....	21
9 数据审核、标识与有效率 .....	25
附录 A (规范性附录) 目标挥发性有机物组分表 .....	27
附录 B (资料性附录) 挥发性有机物自动监测系统安装调试报告 .....	30
附录 C (资料性附录) 挥发性有机物自动监测系统试运行报告 .....	35
附录 D (资料性附录) 挥发性有机物自动监测系统验收报告 .....	37
附录 E (规范性附录) 运行维护、质量保证和质量控制周期 .....	40
附录 F (资料性附录) 气流在管路中流动状态判断方法 .....	42
附录 G (资料性附录) 质控表单 .....	43
附录 H (规范性附录) 数据标识代码 .....	47

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气挥发性有机物连续自动监测工作，制定本标准。

本标准规定了环境空气中 66 种挥发性有机物（包括 41 种烃类化合物和 25 种烃类衍生物，详见附录 A）自动监测系统的方法原理与系统组成、技术性能要求、安装、调试、试运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据审核、标识与有效率等技术要求。

本标准的附录 A、E、H 为规范性附录，附录 B、C、D、F、G 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、上海市环境监测中心、北京大学。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 环境空气 挥发性有机物气相色谱连续自动监测技术规范

## 1 适用范围

本标准规定了环境空气中 66 种挥发性有机物（41 种烃类化合物和 25 种烃类衍生物）自动监测系统的方法原理与系统组成、技术性能要求、安装、调试、试运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据审核、标识与有效率等技术要求。

本标准适用于采用气相色谱法（GC-FID）或气相色谱质谱联用法（GC-FID/MSD）的环境空气挥发性有机物自动监测系统。标准分别规定了 GC-FID 对 41 种、GC-FID/MSD 对 66 种挥发性有机物的监测要求（具体方法适用目标物详见附录 A）；其他挥发性有机物若经方法验证满足本标准规定的技  
术性能指标要求的，也可适用。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 30431 实验室气相色谱仪

GB/T 33864 质谱仪通用规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

HJ 193 环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统安装验收技术规范

HJ 212 污染物自动监测监控系统数据传输技术要求

HJ 654 环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法

HJ 759 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 818 环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1 挥发性有机物 Volatile Organic Compounds (VOCs)

本标准所测量的挥发性有机物（VOCs），指在25°C、101.325 kPa下，环境空气中蒸气压>13.3 Pa (0.1 mmHg) 且碳（C）原子数≤12的有机物。包括发生光化学反应生成臭氧的前体物及对人体健康危害较大的有毒有机物等。

### 3.2 挥发性有机物自动监测系统 VOCs Automated Monitoring System

指通过采样装置采集并测定环境空气中VOCs的自动监测系统。本标准特指采用配备氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪（GC）或同时配备FID与质谱检测器（MSD）的气相色谱仪的自动监测系统。

### 3.3 系统空白 System Blank

指考察采样至测试全流程本底值的过程。将高纯氮气或零级空气通入采样支管进气口前端（含颗

粒物过滤器) 进行测量, 以第二次测量值作为系统空白值。

### 3.4 系统残留 System Residues

指考察采样至检测分析全流程残留水平的过程。将校准曲线最高浓度点标准气体通入采样支管进气口前端(包含颗粒物过滤器)后, 连续两次通入高纯氮气或零级空气进行测量, 以第二次测量值作为系统残留值。

### 3.5 加湿动态校准仪 Humidification Dynamic Calibrator

指用于校准挥发性有机物自动监测系统, 能稳定输出含一定湿度的不同浓度 VOCs 标准气体的仪器。

## 4 方法原理与系统组成

### 4.1 方法原理

待测样品经预浓缩系统捕集后, 利用 GC-FID 或 GC-FID/MSD 进行分析。

#### 4.1.1 气相色谱法

待测样品经进样模块低温除水、捕集后, 通过色谱柱分离各化合物, 分离后进入 FID 检测。经 FID 检测的化合物, 依据出峰时间与顺序进行定性分析, 采用外标法进行定量分析。

#### 4.1.2 气相色谱质谱联用法

待测样品经进样模块低温除水、捕集后, 通过色谱柱分离各化合物, 分离后分别进入 FID 和 MSD 检测。经 FID 检测的化合物, 依据出峰时间与顺序进行定性分析, 采用外标法进行定量分析; 经 MSD 检测的化合物, 依据特征离子质荷比( $m/z$ ) 及其丰度比进行定性分析, 采用内标法进行定量分析。

### 4.2 系统组成

监测系统由采样装置、进样和分析单元、校准单元、气源单元、控制和数据处理单元以及其他辅助设备等组成, 系统构成示意图见图 1。

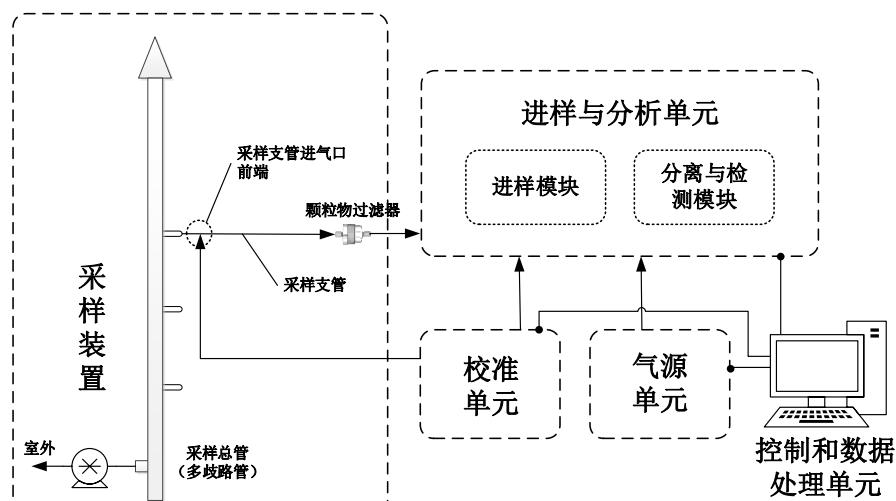


图 1 挥发性有机物自动监测系统构成示意图

#### 4.2.1 采样装置

用于采集并传输环境样品至进样与分析单元，包含采样总管、采样支管及连接部件等气路环节。无采样总管时，可直接用管线采样。采样装置应符合 HJ 654 的相关要求，同时应满足以下要求：

- a) 材质要求。所有管路部件（总管、支管、连接件）应选用不吸附待测化合物、不与待测化合物发生化学反应、不释放干扰物质影响测量的材质。总管材质可采用聚四氟乙烯、硼硅酸盐玻璃或经硅烷化表面处理的不锈钢；支管及连接件材质宜采用经硅烷化表面处理的不锈钢；
- b) 采样总管要求。宜部署于仪器附近，避光且避免空调直吹。应采取措施避免总管内壁结露，如采用保温套或加热器等。使用加热器时，加热器应具备漏电保护和过热保护功能，并根据所在地气候或季节变化调整加热温度，加热温度可参照 HJ 654 的要求，一般控制在 30℃~50℃；
- c) 采样支管要求。宜连接到采样总管多歧路管的最前端，长度≤3 m，避光且避免空调直吹。应采取措施避免支管内壁结露，如采用保温套或加热器等。使用加热器时，加热器应具备漏电保护和过热保护功能，加热温度一般控制在 40℃~60℃；
- d) 颗粒物过滤要求。应使用孔径≤5 μm 的颗粒物过滤器，可采用烧结过滤器或带有聚四氟乙烯滤膜的颗粒物过滤器；
- e) 气流要求。采样总管和采样支管内的气流应保持层流状态，且气体停留时间应满足：总管≤5 s，支管≤15 s。无采样总管时，管内气流应保持层流状态，且停留时间≤20 s。

#### 4.2.2 进样与分析单元

用于 VOCs 自动进样与分析，由进样模块、分离模块及检测模块组成。

##### 4.2.2.1 进样模块

负责定量采集样品并将其输送至分离模块。主要功能包括：环境空气、标准气体的采集与切换；去除样品中的水、CO<sub>2</sub>等干扰物；对样品进行低温或超低温富集；实现样品快速热解析；吹扫进样管路等。

该模块应以稳定流速采样，确保每个运行周期内累计采样时间≥30 min。对进样管路进行吹扫时，严禁将吹扫尾气通过采样口反吹至采样支管，以免影响多歧路采样总管上连接的其他仪器。

##### 4.2.2.2 分离模块

负责实现样品中待测化合物的有效分离，并将其输送至检测模块。该模块主要由柱温箱、色谱柱等组成。

##### 4.2.2.3 检测模块

负责检测样品并转换输出信号，其核心部件包括检测器、信号放大器等。检测器应对待测化合物响应良好且稳定，并符合 GB/T 30431 和 GB/T 33864 标准要求。针对特定检测器：如配备 FID，应具备工作状态判断能力及熄火自动点火功能；如配备 MSD，应具备自动和手动调谐功能。

#### 4.2.3 校准单元

用于对监测系统进行定期核查和校准。校准单元可由加湿动态校准仪、标准气体及程序控制模块组成，也可由装有加湿标准气体的惰性化不锈钢罐及程序控制模块组成。宜选用加湿动态校准仪。

校准单元中涉及标准气体传输的管路及连接部件,应满足以下条件:

- a) 避光且伴热至 40℃~60℃;
- b) 应选用不吸附待测化合物、不与待测化合物发生化学反应、且不释放干扰物质的材质, 如经硅烷化表面处理的不锈钢材料。

#### 4. 2. 3. 1 标准气体

一般采用浓度为 1  $\mu\text{mol/mol}$  的瓶装有证外标标准气体和内标标准气体。其中, 外标标准气体可根据目标化合物定制或选用包含目标化合物的市售标准气体; 内标标准气体宜使用包含一溴一氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5、4-溴氟苯等组分的标准气体。为确保瓶装标准气体的稳定性, 其钢瓶内壁及配套的减压阀均应经惰性化处理, 减压阀材质应为 316L 不锈钢, 且应专阀专用, 不得混用。

#### 4. 2. 3. 2 加湿动态校准仪

负责稳定输出含一定湿度的不同浓度 VOCs 标准气体, 主要由控制外标标准气体与稀释气流量的质量流量控制器组及加湿模块构成。该仪器分为湿度可控与不可控两种类型, 湿度可控型是指能输出指定湿度的标准气体; 湿度不可控型是指能输出湿度在一定范围内的标准气体。宜选用湿度可控型。

加湿动态校准仪中涉及标准气体传输的管路、连接部件、腔体等, 应满足以下条件:

- a) 避光且伴热至 40℃~60℃;
- b) 应选用不吸附待测化合物、不与待测化合物发生化学反应、且不释放干扰物质的材质, 如经硅烷化表面处理的不锈钢材料。

为保护质量流量控制器免受高压损伤并防止待机时输出口泄漏, 应在质量流量控制器与钢瓶气之间安装惰性化材质电磁阀: 质量流量控制器工作时电磁阀开启, 允许气体流通; 质量流量控制器关闭时电磁阀同步关闭。

#### 4. 2. 3. 3 惰性化不锈钢罐

采用惰性化不锈钢罐的校准单元, 不锈钢罐应符合 HJ 759 的要求, 且罐体内壁及阀门均应经硅烷化表面处理; 该罐应配套使用经硅烷化表面处理的 316L 不锈钢减压阀, 以确保标准气体输出压力稳定。向罐中配制外标标准气体时, 应进行加湿处理, 加湿方法可参照 HJ 759 标准执行。

#### 4. 2. 3. 4 程序控制模块

程序控制模块应具备现场/远程手动控制或自动设置时序输出标准气体的功能。

#### 4. 2. 4 气源单元

负责为监测系统运行及校准提供所需气体(包括载气、燃烧气、助燃气、吹扫气及稀释气), 主要由气源及其传输管路构成。所有管路及连接部件的气密性需满足以下测试要求: 封闭管路末端, 以恒定流速通入测试气体至压强达到 0.2 MPa, 停止通气并保持管路密闭, 30 min 内压降应 $\leq 0.01 \text{ MPa}$ 。

#### 4. 2. 4. 1 FID 燃烧气、助燃气

- a) 燃烧气一般为氢气 ( $\text{H}_2$ ), 纯度应 $\geq 99.99\%$ ;
- b) 助燃气一般为除烃空气;
- c) 氢气与除烃空气可使用瓶装气体或气体发生器。为避免气体杂质干扰测量, 宜配备除水和除

烃的气体净化装置；

- d) 使用瓶装氢气时，应在监测系统周边安装防爆型氢气泄漏实时监测报警装置；使用气体发生器时，宜配备过压保护装置。

#### 4.2.4.2 载气、吹扫气

- a) 一般为氦气（He）或氮气（N<sub>2</sub>），纯度应≥99.999%；  
b) 氦气或氮气宜采用瓶装气体。为避免气体不纯干扰测量结果，应配备气体净化装置（如大容量通用净化器），具备除氧、除烃、除水功能。

#### 4.2.4.3 校准稀释气

- a) 可采用 N<sub>2</sub>或零级空气，N<sub>2</sub>纯度应≥99.999%；  
b) 为避免气体不纯干扰测量结果，稀释气中待测 VOCs 总含量应≤2 nmol/mol，单一目标 VOCs 组分含量应≤0.1 nmol/mol；  
c) N<sub>2</sub>钢瓶、球阀及减压阀宜专瓶专用，避免串用导致污染。

#### 4.2.5 控制和数据处理单元

控制和数据处理单元用于监测系统的运行控制、状态显示、数据采集处理与存储，应具备以下功能：

- a) 具备友好的人机交互界面，支持自动/手动控制各单元运行；  
b) 能自动识别色谱峰、峰高以及峰面积，支持自动批量计算结果；  
c) 如配备 MSD，应具有谱库检索功能；  
d) 能显示/设置系统时间、自动记录谱图文件以及实时传输监测数据；  
e) 对监测数据实时采集、存储、计算，能输出 1 h 时间分辨率的数据；输出结果单位应为 nmol/mol，最小显示分辨力为 0.001 nmol/mol；  
f) 能实时显示仪器内部工作状态参数信息，系统状态信息记录间隔应≤5 min；  
g) 具备 RS-232 或 RJ-45 通讯接口，支持监测数据及状态数据的传输；  
h) 能够记录存储 1 年以上的数据，支持历史数据查询与导出。

### 5 技术性能要求

挥发性有机物自动监测系统的安装、调试、试运行、验收、日常运行维护、质量保证和质量控制的各项指标，应符合表 1 的要求。相关指标的测试方法按 6.2.3 执行。

表 1 技术性能指标及要求

序号	技术性能指标		要求
1	目标化合物	气相色谱法	目标化合物为 41 种挥发性有机物（见附录 A 表 A.1）。
		气相色谱质谱联用法	目标化合物为 66 种挥发性有机物（见附录 A 表 A.2）。
2	采样流量	平均流量相对误差	在±5%范围内
		流量稳定性	连续 7 天，每日所测采样流量与第一天偏差在±2%范围内。

续表

序号	技术性能指标		要求
4	校准曲线		1) 目标化合物的校准曲线判定系数 $R^2 \geq 0.98$ ; 2) FID 检测的目标化合物, 校准曲线 0.5 nmol/mol 校准点的测量值与标准气体浓度值的相对误差应在±20%范围内; 3) MSD 检测的目标化合物, 校准曲线 0.5 nmol/mol 校准点的测量值与标准气体浓度值的相对误差应在±30%范围内。
5	方法检出限		≤0.1 nmol/mol
6	系统空白		≤0.1 nmol/mol
7	系统残留		≤0.1 nmol/mol
8	正确度		在±15%范围内
9	精密度		≤10%
10	响应时间	上升时间 $T_{90}$	≤1 h
11		下降时间 $T_{10}$	≤1 h
12	漂移	24 小时漂移	1) 零点漂移: 在±0.1 nmol/mol 范围内; 2) 0.5 nmol/mol 漂移: 在±0.1 nmol/mol 范围内; 3) 4 nmol/mol 漂移: 在±0.6 nmol/mol 范围内; 4) 8 nmol/mol 漂移: 在±1.2 nmol/mol 范围内; 5) 保留时间漂移: 在±15 s 范围内。
13		7 天漂移	1) 零点漂移: 在±0.1 nmol/mol 范围内; 2) 0.5 nmol/mol 漂移: 在±0.2 nmol/mol 范围内; 3) 4 nmol/mol 漂移: 在±0.8 nmol/mol 范围内; 4) 8 nmol/mol 漂移: 在±1.6 nmol/mol 范围内; 5) 保留时间漂移: 在±15 s 范围内。
14	校准单元流量曲线		1) 流量曲线的相关系数 R 应≥0.9999; 2) 流量曲线的斜率 k 应在 0.98~1.02 之间; 3) 流量曲线的截距 b 应在满量程±1%范围内。
15	湿度可控校准单元	湿度相对误差	在±5%范围内
16		湿度相对标准偏差	≤5%
17	湿度不可控校准单元	湿度相对标准偏差	≤5%
18	平行性		乙烯≤20%, 异丁烷≤20%, 苯≤20%

注 1: 本表所规定“湿度”相关指标均为“相对湿度”;

注 2: 若需在本标准规定目标化合物基础上增测其他挥发性有机物, 应对该物质执行全项性能指标测试(含平行性)。其中, 平行性应满足如下要求: 测试方法参照 6.2.3.11, 测试时间应覆盖冬、夏季节, 各季节连续测试≥30 d, 且每日连续采集≥20 小时, 平行性测试结果应≤20%; 其他各项指标需满足本表中的规定。

表 2 技术性能指标检测要求

序号	技术性能指标		调试检测	验收	年度维护核查
1	采样流量	平均流量相对误差	√	√	√
2		流量稳定性	√	△	√
3		气密性	√	√	√
4	校准曲线		√	△	√
5	方法检出限		√	√	√
6	系统空白		√	√	√
7	系统残留		√	√	√
8	正确度		√	√	√
9	精密度		√	√	√
10	响应时间	上升时间 T <sub>90</sub>	√	△	√ (仅 8 nmol/mol)
11		下降时间 T <sub>10</sub>	√	△	√ (仅 8 nmol/mol)
12	漂移	24 小时漂移	√	√	√
13		7 天漂移	√	△	△
14	校准单元	流量曲线	√	√	√
15		流量相对误差	△	△	√
16		湿度相对误差	√	√	√
17		湿度相对标准偏差	√	√	√
18	平行性		△	△	-
注 1: “√”表示必测项; “△”表示选测项; “-”表示非检测项; 注 2: 若验收前一个月内存在有效校准曲线, 可沿用该校准曲线, 精密度与正确度测试应覆盖 3 个浓度点; 若验收前一个月内无有效校准曲线, 应重新测试校准曲线, 精密度与正确度只需执行 1 个中间浓度点。 注 3: 年度维护核查中的项目(包括采样流量、校准曲线、系统空白、系统残留、校准单元流量曲线与流量相对误差、校准单元湿度相对误差与湿度相对标准偏差等测试), 可与同期开展的日常质量控制测试合并执行, 避免重复。					

## 6 安装、调试、试运行与验收

### 6.1 安装要求

#### 6.1.1 监测点位

应符合 HJ 193 中的相关要求。

#### 6.1.2 监测站房及辅助设施

##### 6.1.2.1 一般要求

监测站房及其附属设施（包括配电、辅助设施以及其他配套设施等）应符合 HJ 193 中的相关要求。对于部署了其他监测仪器（如使用正丁醇试剂的粒径谱仪等）的站房，若其运行过程中产生的挥发性有机物对监测系统造成数据干扰，应采取物理隔离（如加装集气罩、设立隔断间）措施。

##### 6.1.2.2 其他设施安装要求

- a) 安装位置。站房内应配备实验台或机柜，用于安装仪器及辅助设备，安装时应对各类管线进行清晰标记并规整布线；
- b) 废气排放。应在仪器安装位置附近部署总排气管，用于收集并排出废气，保持室内空气清洁。总排气管管径 $\geq 20\text{ cm}$ ，排气口离站房内地面的距离宜为 20 cm~50 cm，站房外墙开孔处应安装防风防雨罩和防蚊虫隔网；
- c) 气瓶安全存储。站房内应设置专用的气瓶放置间（柜）并安全存放气瓶。如无条件设置专用间（柜），则必须在特定位置放置气瓶并设置固定装置；
- d) 消防设施。站房内应配备适用于电气设备的自动灭火装置（如七氟丙烷自动灭火器）。

#### 6.1.3 监测系统安装要求

监测系统安装应符合 HJ 193 中的相关要求，同时还应满足以下要求：

- a) 操作维护空间。监测系统后方应留有 0.8 m 以上的空间，顶部应留有 0.4 m 以上的空间，以便操作维护；
- b) 检查配件完整性。依照监测系统清单核对所有零配件，确保齐全；
- c) 安装稳固性与防震。监测系统应水平安装于机柜内或实验台上，应采取有效防震措施，避免在运行过程中与其他设备（如空压机）产生共振；
- d) 采样管路安装。采样总管和采样支管的安装应符合 4.2.1 的要求；应避免采样流量 $\geq 2\text{ L/min}$ 的监测仪器与挥发性有机物自动监测系统共用同一根多歧路管，同时应避免其他监测仪器校准时产生的尾气通过多歧路管被挥发性有机物自动监测系统采集；
- e) 线缆与管路标识及规范。所有电缆（电源线、信号线、网络线等）和管路（标准气体管路、零级空气管路、采样管路等）两端应带有清晰、不易脱色或脱落的标识。信号线和网络线宜使用带有屏蔽层的线缆，且屏蔽层应良好接地；
- f) 废气收集排放。监测系统运行产生的所有废气（包括采样总管尾气、校准单元平衡口尾气、进样与分析单元测量后产生的废气等），应统一收集后经总排放管排向室外。

#### 6.1.4 数据采集和传输设备及其安装要求

- a) 安装稳固性与防震。数据采集和传输设备应安装在机柜或平台上，确保连接牢固可靠，并采取防震措施避免受其他设备（如空压机）运行共振影响；
- b) 数据记录与存储。应能正确记录、存储、显示采集到的监测系统监测数据和状态数据(包括报警信息等)，且存储空间应满足连续运行 $\geq 8$ 年数据存储需求；
- c) 数据处理与输出。应能实时采集、存储、计算监测数据和状态数据（包括采样体积、内标响应值等），并能以报表或报告形式输出。应能根据报警信息、监测系统运行状态和运维质控任务对监测数据进行数据标识，具体要求见 9.2；
- d) 数据单位与精度。监测数据输出单位应为 nmol/mol，最小显示分辨力为 0.001 nmol/mol；
- e) 断电保护与自恢复。断电后，已采集的数据不得丢失；恢复供电后，监测系统应能自动启动并恢复到断电前运行状态，无需人工干预；
- f) 通信要求。应具备有线或无线通信能力；数据采用后时标上传并兼容 HJ 212 通讯协议，有条件的站点宜使用 VPN 方式上传数据。

### 6.2 系统调试

#### 6.2.1 调试检测的一般要求

调试检测的一般要求如下：

- a) 监测系统在连续稳定运行 168 h 后，应对各项性能指标进行调试检测；
- b) 如因故障/断电导致中断时，未完成指标应重新测试；
- c) 调试检测后应编制安装调试报告，格式参见附录 B。

#### 6.2.2 调试检测指标

调试检测指标按照表 2 执行，各项指标测试结果应符合表 1 的要求。

#### 6.2.3 调试检测方法

调试检测时，通入监测系统的标准气体应与环境样品采样气路保持一致，即从采样支管进气口前端通入标准气体，经颗粒物过滤器进入仪器。对于校准曲线测试，应参照 8.1 进行校准口与采样口的等效测试；若测试结果符合要求，则可不从采样支管进气口前端通标准气体，否则仍需保持一致。采样管路及采样支管进气口前端位置可参考图 2。分析标准气体时，监测系统的方法参数和条件应与分析环境样品时保持一致。调试检测前，监测系统校准单元应先预热至少 2 个小时。

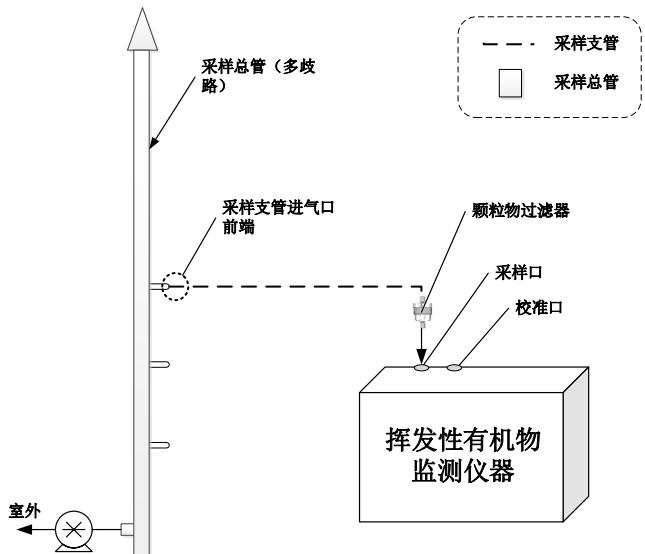


图 2 采样管路示意图

#### 6.2.3.1 采样流量

采样流量测试包括平均流量相对误差、流量稳定性及气密性三个指标，平均流量相对误差与流量稳定性测试结果应符合表 1 的要求。

##### 6.2.3.1.1 平均流量相对误差

使用合适量程的 1 级质量流量计，设置其流量状态与监测系统流量状态一致（一般为标准状态）。将质量流量计接入采样支管进气口，确保连接气路无泄漏，待监测系统显示的流量稳定后开始测试。测试应连续至少进行 2 min，并每隔 30 秒同步记录 1 次质量流量计和监测系统的瞬时流量值。测试完成后，按公式（1）、（2）、（3）分别计算质量流量计的平均流量、监测系统的平均流量、质量流量计与监测系统平均流量的相对误差。

$$\overline{Q_R} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Q_{Ri} \quad (1)$$

式中： $\overline{Q_R}$ ——测试期间质量流量计平均流量值，sccm；

$Q_{Ri}$ ——测试期间质量流量计瞬时流量值，sccm；

$i$ ——测试期间记录瞬时时间点的序号，( $i=1 \sim n$ )；

$n$ ——测试期间记录瞬时时间点的总个数 ( $n \geq 4$ )。

$$\overline{Q_C} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Q_{Ci} \quad (2)$$

式中： $\overline{Q_C}$ ——测试期间监测系统平均流量值，sccm；

$Q_{Ci}$ ——测试期间监测系统瞬时流量值，sccm；

$i$ ——测试期间记录瞬时时间点的序号，( $i=1 \sim n$ )；

$n$ ——测试期间记录瞬时时间点的总个数 ( $n \geq 4$ )。

$$\Delta Q_R = \frac{\overline{Q_C} - \overline{Q_R}}{\overline{Q_R}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $\Delta Q_R$ ——平均流量相对误差，%。

### 6.2.3.1.2 流量稳定性

在完成第 1 天平均流量相对误差测试后，连续 7 天，每日于固定时间段内（固定两个小时时间段内，如每日 8 时~10 时），按照上述方法测试每日平均流量，按公式（4）计算每日平均流量与第 1 天平均流量的相对偏差，即为连续 7 天的采样流量稳定性。

$$\Delta Q_{Rn} = \frac{\overline{Q_{Rn}} - \overline{Q_{R1}}}{\overline{Q_{R1}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： $\Delta Q_{Rn}$ ——监测系统第  $n$  天的采样流量偏差，%；

$\overline{Q_{Rn}}$ ——质量流量计测量的第  $n$  天平均流量值，sccm；

$\overline{Q_{R1}}$ ——质量流量计测量的第 1 天初始平均流量值，sccm；

$n$ ——测量天数序号（ $n=2\sim8$ ）。

### 6.2.3.1.3 气密性

使用堵头从采样支管进气口处封闭采样管路，验证监测系统流量显示值是否能下降至≤设定值的 5%，未达标时应排查漏点并复测，直至流量显示值降至设定值的 5%以下。

### 6.2.3.2 校准曲线

在监测系统正常工作状态下，从低到高依次通入 0、0.5、2、4、6、8、10 nmol/mol 的标准气体，建立强制过零的校准曲线。每个浓度点测量次数应≤3 次。当某浓度点测量次数>1 时，各目标化合物应取所有测量结果的均值，用以计算校准曲线。0 nmol/mol 标准气体可使用高纯氮气或者零级空气。各地可根据实际情况调整曲线最高浓度点，在原有 7 个浓度点的基础上，增加更高浓度的校准点，以确保校准曲线最高浓度点浓度高于当地 VOCs 的最高浓度水平。

对于 FID 检测的目标化合物，采用外标法，以各目标化合物每个浓度点实测峰面积（或峰高）均值为纵坐标、标准气体浓度值为横坐标，通过最小二乘法绘制校准曲线，获得各目标化合物校准曲线的判定系数  $R^2$  值，并按公式（5）计算 0.5 nmol/mol 浓度点的相对误差。

对于 MSD 检测的目标化合物，采用内标法，以各目标化合物每个浓度点实测峰面积均值与内标物峰面积均值的比值为纵坐标，以标准气体浓度值和内标物标准气体浓度值的比值为横坐标，通过最小二乘法绘制校准曲线，获得各目标化合物校准曲线的判定系数  $R^2$ ，并按公式（5）计算 0.5 nmol/mol 浓度点的相对误差。

判定系数  $R^2$  与 0.5 nmol/mol 浓度点相对误差应符合表 1 的要求。

$$d = \frac{C_{test} - C_l}{C_l} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $d$ ——目标化合物在 0.5 nmol/mol 浓度点下测量值与标准气体浓度值的相对误差，%；

$C_{test}$ ——目标化合物 0.5 nmol/mol 浓度点测量值，nmol/mol；

$C_l$ ——目标化合物 0.5 nmol/mol 浓度点标准气体浓度值，nmol/mol。

### 6.2.3.3 方法检出限

在监测系统正常工作状态下，通入 0.5 nmol/mol 标准气体连续测量≥7 次。按公式（6）和（7）计算各目标化合物的方法检出限 MDL。方法检出限应符合表 1 的要求。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (6)$$

式中:  $S$ ——目标化合物测量的标准偏差, nmol/mol;

$X_i$ ——目标化合物第  $i$  次测量浓度值, nmol/mol;

$\bar{X}$ ——目标化合物  $n$  次测量浓度平均值, nmol/mol;

$i$ ——记录数据的序号 ( $i=1 \sim n$ ) ;

$n$ ——记录数据的总个数 ( $n \geq 7$ ) 。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (7)$$

式中:  $MDL$ ——目标化合物的方法检出限, nmol/mol;

$n$ ——记录数据的总个数, ( $n \geq 7$ ) ;

$S$ ——目标化合物测量的标准偏差, nmol/mol;

$t$ ——自由度为  $n-1$ , 置信度为 99% 时的  $t$  分布 (单侧), 取值可参考 HJ 168 中的规定。

#### 6.2.3.4 系统空白

在监测系统正常工作状态下, 连续测量至少 2 小时环境样品后, 将高纯氮气或零级空气通入采样支管进气口前端 (含颗粒物过滤器) 连续测量 2 次, 以第 2 次测量值作为各目标化合物的系统空白, 其结果应符合表 1 的要求。

#### 6.2.3.5 系统残留

在监测系统正常工作状态下, 将 10 nmol/mol 标准气体通入采样支管进气口前端 (含颗粒物过滤器) 后, 换成高纯氮气或零级空气通入监测系统连续测量 2 次, 以第 2 次测量值作为各目标化合物的系统残留, 其结果应符合表 1 的要求。

#### 6.2.3.6 正确度

在监测系统正常工作状态下, 通入高纯氮气或零级空气进行吹扫。待测值稳定后, 依次通入 1、5、7 nmol/mol 3 个浓度点的标准气体, 每个浓度点连续测量  $\geq 6$  次。按公式 (8) 计算各目标化合物分别在 1、5、7 nmol/mol 浓度点下多次测量结果的平均值与其标准浓度值的相对误差, 以该误差表示正确度。各目标化合物在各浓度下的正确度应符合表 1 的要求。

$$RE = \frac{\bar{C}_n - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (8)$$

式中:  $RE$ ——目标化合物某一浓度标准气体测量均值与标准气体浓度值的相对误差, %;

$\bar{C}_n$ ——目标化合物某一浓度标准气体  $n$  次测量的平均浓度值, nmol/mol;

$C_s$ ——目标化合物某一浓度标准气体浓度值, nmol/mol;

$n$ ——测量次数 ( $n \geq 6$ ) 。

### 6.2.3.7 精密度

在监测系统正常工作状态下，通入高纯氮气或零级空气进行吹扫。待测值稳定后，依次通入 1、5、7 nmol/mol 3 个浓度点的标准气体，每个浓度点连续测量 $\geq 6$  次，按公式（9）计算各目标化合物分别在 1、5、7 nmol/mol 浓度点下测量浓度值的相对标准偏差，以该偏差表示精密度。各目标化合物在不同浓度下的精密度均应符合表 1 的要求。

$$RSD = \frac{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2] / (n-1)}}{\bar{\rho}} \times 100\% \quad (9)$$

式中：  
RSD——目标化合物某一浓度标准气体测定结果的相对标准偏差，%；

$\rho_i$ ——目标化合物某一浓度标准气体第  $i$  次测定的浓度值，nmol/mol；

$\bar{\rho}$ ——目标化合物某一浓度标准气体  $n$  次测定结果的平均值，nmol/mol；

$n$ ——测量次数 ( $n \geq 6$ )。

### 6.2.3.8 响应时间

#### 6.2.3.8.1 上升时间 $T_{90}$

在监测系统正常工作状态下，通入高纯氮气或零级空气进行吹扫。待测值稳定后，通入 4 nmol/mol 标准气体并开始连续计时。记录各目标化合物测值从通入起始时刻至上升至标准气体浓度值 90% 的时间间隔。

#### 6.2.3.8.2 下降时间 $T_{10}$

完成  $T_{90}$  测试后，立即切换通入高纯氮气或零级空气（注：切换须在标准气体进样完成后执行）。记录各目标化合物测值从切换起始时刻至下降至标准气体浓度值 10% 以下的时间间隔。

完成 4 nmol/mol 浓度点的响应时间 ( $T_{90}$  与  $T_{10}$ ) 测试后，继续通高纯氮气或零级空气以吹扫监测系统。随后按照上述方法，继续完成 8 nmol/mol 浓度点的响应时间 ( $T_{90}$  与  $T_{10}$ ) 测试。各目标化合物在 4、8 nmol/mol 浓度点下的响应时间应符合表 1 的要求。

### 6.2.3.9 漂移

监测系统完成调试以及校准曲线测试后，即可开始连续运行 8 天开展漂移测试。测试期间禁止对监测系统进行任何调整或校准操作。每天应在固定时间段内（每日固定两个小时，如每日 8 时~10 时）开始测试，测试完成后，应恢复环境样品采样。漂移测试包括 24 小时漂移以及 7 天漂移两类测试，每类测试均包含零点漂移、浓度漂移以及保留时间漂移三项内容，具体测试方法如下。

依次通入 0、0.5、4、8 nmol/mol 标准气体，每种气体均连续测量 2 次，取第 2 次测量结果，并统计各化合物第 2 次测量结果的保留时间，按照公式（10）~（15）分别计算各目标化合物第 2~8 天期间每日的 24 小时与 7 天零点漂移、浓度漂移、保留时间漂移，其测试结果均应符合表 1 的要求。

$$LZD_n = Z_n - Z_{n-1} \quad (10)$$

$$LZD = Z_8 - Z_1 \quad (11)$$

式中：  
 $LZD_n$ ——第  $n$  天目标化合物的 24 小时零点漂移，nmol/mol；

$LZD$ ——目标化合物的 7 天零点漂移，nmol/mol；

$Z_n$ ——第  $n$  天目标化合物的高纯氮气或零级空气测量浓度值, nmol/mol;  
 $Z_1$ ——第 1 天目标化合物的高纯氮气或零级空气测量浓度值, nmol/mol;  
 $Z_8$ ——第 8 天目标化合物的高纯氮气或零级空气测量浓度值, nmol/mol;  
 $n$ ——测量天数序号 ( $n=2\sim 8$ )。

$$LSD_n = M_n - M_{n-1} \quad (12)$$

$$LSD = M_8 - M_1 \quad (13)$$

式中:  $LSD_n$ ——第  $n$  天目标化合物某一浓度标准气体的 24 小时浓度漂移, nmol/mol;  
 $LSD$ ——目标化合物某一浓度标准气体的 7 天浓度漂移, nmol/mol;  
 $M_n$ ——第  $n$  天目标化合物某一浓度标准气体的测量浓度值, nmol/mol;  
 $M_1$ ——第 1 天目标化合物某一浓度标准气体的测量浓度值, nmol/mol;  
 $M_8$ ——第 8 天目标化合物某一浓度标准气体的测量浓度值, nmol/mol;  
 $n$ ——测量天数序号 ( $n=2\sim 8$ )。

$$DT_n = (RT_n - RT_{n-1}) \times 60 \quad (14)$$

$$DT = (RT_8 - RT_1) \times 60 \quad (15)$$

式中:  $DT_n$ ——第  $n$  天目标化合物某一浓度标准气体的 24 小时保留时间漂移, s;  
 $DT$ ——目标化合物某一浓度标准气体的 7 天保留时间漂移, s;  
 $RT_n$ ——第  $n$  天目标化合物某一浓度标准气体的保留时间, min;  
 $RT_1$ ——第 1 天目标化合物某一浓度标准气体的保留时间, min;  
 $RT_8$ ——第 8 天目标化合物某一浓度标准气体的保留时间, min;  
 $n$ ——测量天数序号 ( $n=2\sim 8$ )。

### 6.2.3.10 校准单元

#### 6.2.3.10.1 校准单元流量曲线

使用合适量程的 1 级质量流量计, 设置其流量状态与校准仪质量流量控制器流量状态相对应(一般为标准状态), 将质量流量计与待测校准仪串联, 并确保连接气路无泄漏。待校准仪显示的流量稳定后开始测试。分别设置校准仪质量流量控制器输出满量程的 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 和 90% 流量, 每个点持续测试  $\geq 2$  min, 每 30 s 同步记录流量控制器设定值与质量流量计实测值。

按公式 (16)、(17) 分别计算质量流量计平均流量和校准仪质量流量控制器平均流量。通过最小二乘法计算得到质量流量计平均流量和校准仪质量流量控制器平均流量之间的流量曲线, 两者之间应呈线性关系, 流量曲线应符合表 1 的要求。流量测试完成后, 恢复校准仪内部管路连接, 并确保管路及连接部件气密性符合 4.2.4 的要求。

$$\overline{Q_s} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_{Si}}{n} \quad (16)$$

式中:  $\overline{Q_s}$ ——测试期间质量流量计平均流量值, sccm;

$Q_{Si}$ ——测试期间质量流量计瞬时流量值, sccm;  
 $i$ ——测试期间记录瞬时时间点的序号, ( $i=1 \sim n$ ) ;  
 $n$ ——测试期间记录瞬时时间点的总个数 ( $n \geq 4$ ) 。

$$\bar{Q}_c = \frac{\sum_{i=1}^n Q_{ci}}{n} \quad (17)$$

式中:  $\bar{Q}_c$ ——测试期间校准仪质量流量控制器平均流量值, sccm;  
 $Q_{ci}$ ——测试期间校准仪质量流量控制器瞬时流量值, sccm;  
 $i$ ——测试期间记录瞬时时间点的序号, ( $i=1 \sim n$ ) ;  
 $n$ ——测试期间记录瞬时时间点的总个数 ( $n \geq 4$ ) 。

#### 6.2.3.10.2 校准单元湿度

校准单元湿度测试主要针对加湿动态校准仪, 加湿动态校准仪分为湿度可控和湿度不可控两种类型。针对湿度可控的动态校准仪, 应测试其输出气体的湿度相对误差与湿度相对标准偏差, 评估准确性与稳定性; 针对湿度不可控的动态校准仪, 应测试其输出气体的湿度相对标准偏差, 评估稳定性。

对于湿度可控的加湿动态校准仪, 使用量程合适且经计量检定合格的温湿度计, 将温湿度计探头安装在校准仪输出口或排空口处, 确保连接气路无泄漏。参照校准曲线通标时的设置, 确定校准仪的总流量和加湿参比温度。设置校准仪输出湿度为 0% 的高纯氮气或零级空气, 待校准仪流量显示稳定后开始测试。设置校准仪输出湿度在 20%~80% 范围内的某一目标湿度的加湿高纯氮气或零级空气, 待温湿度计读数稳定后, 每隔 1 min 记录一次温湿度计的瞬时读数, 连续测量至少 5 min (即至少记录 6 个数据点) 。按公式 (18)、(19) 计算参比温度下的测定湿度, 按公式 (20)~(22) 计算湿度相对误差和湿度的相对标准偏差, 湿度相对误差与湿度相对标准偏差均应符合表 1 的要求。

对于湿度不可控的加湿动态校准仪, 使用经计量检定的温湿度计, 将温湿度计探头安装在校准仪输出口或排空口处, 确保连接气路无泄漏。参照校准曲线通标时的设置, 确定校准仪的总流量和加湿参比温度。设置校准仪输出加湿高纯氮气或零级空气, 待温湿度计读数稳定后, 每隔 1 min 记录一次温湿度计的瞬时读数, 连续测量至少 5 min (即至少记录 6 个数据点), 按公式 (18)~(20)、(22) 计算湿度相对标准偏差, 结果应符合表 1 的要求。

$$RH_{T_1S_i} = \frac{RHT_2S_i \times P_{T_2 \text{饱和蒸汽压}}}{P_{T_1 \text{饱和蒸汽压}}} \quad (18)$$

式中:  $RH_{T_1S_i}$ ——参比温度下的湿度测量瞬时值, %;

$RH_{T_2S_i}$ ——湿度实测瞬时值, %;

$P_{T_2 \text{饱和蒸汽压}}$ ——实测温度下的饱和蒸汽压, hPa;

$P_{T_1 \text{饱和蒸汽压}}$ ——参比温度下的饱和蒸汽压, hPa。

$$P_{T_i \text{饱和蒸汽压}} = 6.11 \times 10^{\frac{7.5 \times T}{237.3 + T}} \quad (19)$$

式中:  $P_{T_i \text{饱和蒸汽压}}$ ——饱和蒸汽压, hPa;

$T$ ——样气实际温度, °C。

$$\overline{RH_{T_1S}} = \frac{\sum_{i=1}^n RH_{T_1S_i}}{n} \quad (20)$$

式中： $\overline{RH_{T_1S}}$ ——测定湿度平均值，%；  
 $n$ ——测试期间记录瞬时时间点的总个数（ $n \geq 5$ ）。

$$RE = \frac{1}{n} \times \left( \sum_{i=1}^n \frac{RH_{T_1S_i} - RH_{T_1}}{RH_{T_1}} \right) \times 100\% \quad (21)$$

式中： $RE$ ——湿度相对误差，%；  
 $RH_{T_1}$ ——校准仪在参比温度下的湿度设定值，%；  
 $i$ ——测试期间记录瞬时时间点的序号，( $i=1 \sim n$ )；  
 $n$ ——测试期间记录瞬时时间点的总个数（ $n \geq 5$ ）。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RH_{T_1S_i} - \overline{RH_{T_1S}})^2}{n-1}} / \overline{RH_{T_1S}} \times 100\% \quad (22)$$

式中： $RSD$ ——湿度的相对标准偏差，%；  
 $n$ ——测量次数（ $n \geq 5$ ）。

### 6.2.3.11 平行性

监测系统制造者或供应者，应出具平行性测试报告。有条件的用户，可在监测站房部署地开展平行性测试。

平行性测试应满足如下条件：至少两台监测系统的采样口部署在同一高度（不同采样口间距 $\approx 1m$ 或同一采样总管）；采集环境样品期间，应覆盖冬、夏季节，各季节连续测试 $\geq 30$ 天，且每日连续采集 $\geq 20$ 小时。 $C_{ij}$ 为测量浓度值， $i$ 为监测系统编号（ $i=1,2,\dots,n$ ）， $j$ 为每个采样时间段的环境样品序号（ $j=1,2,\dots,m$ ）。对平均浓度高于方法检出限的目标化合物，按公式（23）计算各环境样品浓度的相对标准偏差，按式（24）计算各目标化合物的平行性，结果应符合表1的要求。

$$P_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{ij} - \bar{C}_j)^2}{n}} / \bar{C}_j \times 100\% \quad (23)$$

式中： $P_j$ ——监测系统某个目标化合物第 $j$ 个小时环境样品测量结果的相对标准偏差，%；  
 $C_{ij}$ ——第 $i$ 台监测系统测量第 $j$ 个小时环境样品某个目标化合物的小时浓度值，nmol/mol；  
 $\bar{C}_j$ ——参与测试的监测系统测量第 $j$ 个小时环境样品某个目标化合物小时浓度平均值，nmol/mol；  
 $n$ ——参与测试的监测系统总数量（ $n \geq 2$ ）。

$$P = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (P_j)^2}{m}} \quad (24)$$

式中： $P$ ——某个目标化合物的平行性，%；  
 $m$ ——所测环境样品的数量。

### 6.3 试运行

监测系统试运行至少 60 天。因故障等造成运行中断，监测系统恢复正常后，重新开始试运行。试运行结束时，按公式（25）计算监测系统各目标化合物的数据获取率，各目标化合物数据获取率应 $\geq 80\%$ 。根据试运行结果，编制试运行报告。试运行报告格式参见附录 C。

$$R_a = \frac{T_t - T_f}{T_t} \times 100\% \quad (25)$$

式中： $R_a$ ——某一目标化合物的数据获取率，%；

$T_t$ ——试运行总小时数；

$T_f$ ——故障小时数。

### 6.4 验收

#### 6.4.1 验收条件

申请验收前，应具备以下验收条件：

- a) 监测系统完成安装、调试及试运行，并已编制安装调试报告、试运行报告以及联网说明，提供试运行监测数据报表；
- b) 完成质量保证和质量控制计划文档的编制；
- c) 建立完整的监测系统技术档案，包括仪器说明书、出厂合格检测证书、仪器开箱清单、备品备件清单、交接记录、运行维护记录、质量控制记录表等。

#### 6.4.2 验收内容

##### 6.4.2.1 性能指标验收

监测系统验收测试的指标见表 2，相应的测试方法见 6.2.3，测试结果应符合表 1 的要求。

##### 6.4.2.2 联网验收

联网验收分为通信及数据传输验收、现场数据比对验收和联网稳定性验收三部分。联网验收技术指标见表 3。

- a) 通信及数据传输验收。数据采集传输设备与仪器间通讯应稳定可靠，避免频繁中断、报文丢失或不完整。为保证监测数据在公共数据网上传输的安全性，应进行加密传输；
- b) 现场数据比对验收。对数据进行抽样检查，随机抽取试运行期间 7 天的监测数据，对比上位机接收数据和现场机存储数据，数据传输正确率应 $\geq 95\%$ ；
- c) 联网稳定性验收。数据采集传输设备应连续稳定运行一个月，期间不得出现除通信稳定性和数据传输正确性外的其他联网故障。

表 3 监测系统联网验收技术指标

验收检测项目	考核指标
通信稳定性	1) 现场机在线率 $\geq 90\%$ ; 2) 单台数据采集传输仪每日掉线次数 $\leq 5$ 次; 3) 报文传输稳定性 $\geq 99\%$ , 若发生报文错误或丢失, 应自动启动纠错机制, 要求数据采集传输仪重发报文。
数据传输安全性	1) 传输数据应按照 HJ 212 中规定的加密方法进行处理; 2) 服务器端应对请求连接的客户端进行身份验证。
通信协议正确性	现场机与上位机的通信协议应符合 HJ 212 中的相关规定, 正确率要求 100%。
数据传输正确性	随机抽取试运行期间 7 天的监测数据, 对比上位机接收到的数据和现场机存储的数据, 数据传输正确率应 $\geq 95\%$ 。
联网稳定性	在连续 30 天的运行周期内, 监测系统不应出现除上述通信稳定性、数据传输正确性问题之外的其他联网故障。

#### 6.4.2.3 相关制度、记录和档案验收

- a) 监测系统操作和使用制度, 包括使用管理说明、系统运行操作规程等;
- b) 质量保证和质量控制计划, 包括日常巡检、定期维护、定期校验和校准、易损易耗品定期检查及更换等制度和相关记录;
- c) 完整的监测系统技术档案, 包括仪器说明书、出厂合格检测证书、仪器开箱清单、备品备件清单、交接记录、运行维护记录、质量控制记录表等。

#### 6.4.3 验收报告

验收报告应附安装调试报告、试运行报告和联网说明, 报告格式参见附录 D。

### 7 系统日常运行维护

#### 7.1 基本要求

挥发性有机物自动监测系统应定期维护以保障连续运行, 维护内容及周期见附录 E。如出现故障等情况, 应采取有效措施及时恢复运行。监测系统维护、故障维修等均需详细记录。

监测系统的主要技术参数应与说明书要求以及安装验收时的设定值保持一致。如确需调整主要技术参数, 应进行参数调整试验及性能测试, 记录测试结果并编制参数调整测试报告。

#### 7.2 监测站房及辅助设备日常巡检

监测站房及辅助设备日常巡检应符合 HJ 818 的相关规定。由运维人员每周至少巡检 1 次, 巡检工作主要包括:

- a) 温湿度控制检查。检查站房内温度是否维持在  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$  范围内, 相对湿度不超过 80%, 在冬、夏季节应注意站房内外温差, 及时调整站房内温度或对采样管采取适当的温控措施, 防止温差导致采样装置产生冷凝水;
- b) 排气设施检查。检查站房排风、排气装置运行状态是否正常;
- c) 数据采集传输检查。检查数据采集、传输与网络通信是否正常;

- d) 气瓶固定装置检查。确认气瓶固定装置牢固可靠;
- e) 耗材备件检查。检查各种运维工具、耗材以及备件是否完好齐全;
- f) 辅助设备检查。检查空调、电源等辅助设备的运行状态是否正常，检查站房空调机的过滤网是否清洁，必要时进行清洗;
- g) 消防设施检查。检查各种消防以及安全设施是否完好齐全且在有效期内;
- h) 站房周边环境清理。及时清除站房周围的杂草和积水，检查站房内外有无积水或漏雨现象;
- i) 避雷设施检查。检查避雷设施、引下线各焊接点（有无锈蚀或接触不良）、电涌保护器是否有效;
- j) 时间检查。核对监测系统工控机时间是否与北京时间同步，并确认数据采集时间与平台展示时间保持一致;
- k) 记录管理。应详细记录每周巡检内容并定期存档。

### 7.3 日常维护

#### 7.3.1 每日维护

具备网络远程访问功能的监测系统可通过网络实施远程监控，内容包括：

- a) 运行状态检查。检查监测系统采样流量、采样压力、关键部件运行温度、色谱柱柱压及柱温、基线、目标色谱峰出峰时间和峰宽等关键工作参数；判断监测系统运行状态，如环境样品谱图是否正常出峰、保留时间是否存在漂移等。发现异常应及时排查原因并恢复正常；
- b) 质控结果核查。如监测系统具备自动质控功能，需核查当日系统空白、单浓度点核查等质控结果，发现异常应及时排查原因并恢复正常；
- c) 重污染天气应急维护。当以 O<sub>3</sub> 为首要污染物的重污染天气预警发布时，可根据监测系统状况在 24 h 内完成全面检查 1 次，必要时执行校准或维护，保障监测系统稳定运行；
- d) 记录管理。完整记录每日维护内容并定期存档。

#### 7.3.2 每周维护

- a) 采样泵检查。检查采样泵是否运转正常、是否存在异响现象；
- b) 耗材检查与更换。检查监测系统使用的除 CO<sub>2</sub> 管、除水管、富集管以及其他关键耗材状态，发现异常或临近使用寿命时应及时更换；
- c) 滤膜检查与更换。下雨天或湿度大的时段，应按实际情况增加滤膜（或烧结过滤器）检查和更换（清洁）频次，更换（清洁）频次 ≥ 2 周/次；发生颗粒物轻度及以上污染过程后，应及时检查滤膜（或烧结过滤器），并根据实际情况进行更换（清洗）；
- d) 采样管路检查。检查采样总管、采样支管是否有冷凝水，如有冷凝水应及时进行清理；
- e) 气密性核查。更换采样总管、支管、颗粒物过滤器等采样单元部件后，应按 6.2.3.1.3 进行气密性核查，核查结果应符合 6.2.3.1.3 的要求；同时需测试采样管路内流量，按照附录 F 计算并判断管路气流是否为层流状态；
- f) 气体净化装置检查与更换。至少检查 1 次气体净化装置，带有指示灯的气体净化装置根据说明书指引进行更换，无指示灯的气体净化装置可根据指示剂变色情况进行更换；
- g) 质谱状态检查。对质谱开展空气与水检查，根据各自仪器允许的阈值范围进行评估，如超出

阈值范围时应及时排查解决；

- h) 色谱柱柱效检查。至少检查 1 次色谱柱柱效，当发现色谱柱柱效下降较多，如目标化合物色谱峰出现显著拖尾或分离度变差时，应及时排查解决或更换色谱柱；
- i) 空气发生器检查与维护。如使用空气发生器，至少检查 1 次发生器的废液瓶，超出容器容积的 4/5 时应及时清空废液；
- j) 氢气发生器检查与维护。如使用氢气发生器，至少检查 1 次发生器水罐液位与干燥剂，水罐液位低于容器容积的 1/2 时应及时添加去离子水，干燥剂视其使用情况及时更换；
- k) 前级泵检查与维护。使用油封机械泵作为前级泵的质谱仪，应检查一次泵油液位和泵油浊度，泵油液位低于中间刻度线或泵油变浑浊或有悬浮物时，应及时更换新的泵油；
- l) 校准单元设施检查与维护。检查校准单元用于加湿的纯水罐/瓶液位，液位低于容器容积的 1/2 时应及时更换纯水（适用于加湿动态校准仪）；检查零气发生器加热炉温度控制是否正常；
- m) 散热风扇检查与维护。检查监测系统散热风扇污染情况，及时清洗；
- n) 其他维护。执行仪器说明书或操作规程规定的其他周维护内容；
- o) 记录管理。完整记录每周维护内容并定期存档。

### 7.3.3 每月维护

- a) 质谱性能评估与维护。执行一次质谱检测性能的评估，若质量数为 69 和 219 的离子丰度相比最近调谐质谱参数时下降过快或基峰数过多，应清洗离子源或重新调谐质谱参数，并重新进行曲线校准（适用于 MSD）；
- b) 其他维护。执行仪器说明书或操作规程规定的其他月维护内容；
- c) 记录管理。完整记录每月维护内容并定期存档。

### 7.3.4 季度维护

- a) 采样管路维护。清洗采样支管，清洗方法可采用大流量零级空气或者氮气吹扫采样支管。清洗后应核查气密性是否符合 6.2.3.1.3 要求，并在采样支管进气口处核查采样流量，确保其流量相对误差符合 8.2.5 要求，同时应按照附录 F 计算并判断管路气流是否为层流状态；
- b) 检查监测系统时钟误差，其误差与标准北京时间不超过±1 min；
- c) 存储设备检查与清理。检查工控机硬盘剩余容量，若容量不足一个季度数据量，应对数据谱图进行备份并清理硬盘；
- d) 其他维护。执行仪器说明书或操作规程规定的其他季度维护内容；
- e) 记录管理。完整记录每季度维护内容并定期存档。

### 7.3.5 半年维护

- a) 采样总管维护。至少清洗一次采样总管，清洗后应进行检漏测试，检漏方法可参考 HJ 818 的相关规定；完成检漏测试后，应对采样总管流量进行核查，以确保采样总管内的气流在层流状态；
- b) 进样模块阀体维护。至少检查一次进样模块中多通阀、清洁阀内腔以及阀芯，若阀芯出现明显磨损，应及时更换；
- c) 气相色谱仪维护。对气相色谱仪进样口和衬管（如适用）进行检查、清洗，必要时更换密封

圈、隔垫和衬管；

- d) 校准单元维护。对于配备零气发生器的校准单元，至少更换一次活性炭和氧化剂，以确保零气的洁净度；
- e) 其他维护。执行仪器说明书或操作规程规定的其他半年维护内容；
- f) 记录管理。完整记录每半年维护内容并定期存档。

### 7.3.6 年度维护

- a) 预防性维护。对监测系统、辅助设备开展预防性维护；对关键器件进行拆卸、清洁和保养，如采样泵、多通阀等，并评估是否需要更换；
- b) 其他维护。执行仪器说明书或操作规程规定的其他年度维护内容；
- c) 年度维护核查。年度维护后应对监测系统进行全面校准和技术性能指标核查，核查指标参见表 2，核查结果应符合表 1 的要求，以确保监测系统在维护前后数据的准确性和可比性；
- d) 记录管理。完整记录每年维护内容并定期存档。

## 8 质量保证和质量控制

### 8.1 基本要求

监测系统应定期开展质量保证和质量控制工作，各项工作内容及周期见附录 E，各站点可根据实际运行情况进行调整。质量控制记录表参见附录 G。

测试指标及其频次按照表 4 执行，各项指标检测方法参考 6.2.3。日常质量保证与质量控制工作不仅包含表 4 所列测试指标，还应同时关注数据一致性检查等其他配套质量控制措施。各项措施及具体实施要求详见 8.2。

对于配置有独立校准口和采样口（与采样支管相连，一般从采样支管进气口前端通标准气体）的监测系统，若使用校准口进行日常质控，应先比较将标准气体通入采样支管进气口前端和通入仪器校准口的差异性。选取与单浓度点核查相同浓度的标准气体，分别通入校准口与采样支管进气口前端进行测试，计算各目标化合物在校准口与采样口的相对误差。若所有化合物相对误差在±10%范围内，可通过校准口开展日常质控；否则标准气体必须经采样支管进气口前端通入，保持与环境样品气路一致。

日常质量保证与质量控制工作过程中，输出标准气体相对湿度宜控制在 40%~60%（25℃下）范围内。在夏季高温高湿、冬季低温低湿等极端天气下，应根据当地环境空气湿度换算，适当增大或降低标准气体湿度。

表 4 日常质量控制指标检测与频次要求

序号	日常质控指标		最低频次	是否参与数据有效率判断
1			每月	-
2	采样流量 气密性		每周及每次更换采样总管、支管、滤膜等某个采样单元部件后	√
3	单浓度点核查		GC-FID：每周	√
			GC-FID/MSD：每日	
4	内标响应检查		每日	√

续表

序号	日常质控指标	最低频次	是否参与数据有效率判断
5	校准曲线	每季度	-
6	方法检出限	每年	-
7	系统空白	GC-FID、GC-FID/MSD: 每周	√
8	系统残留	每季度（一般在执行校准曲线后）	-
9	正确度	每半年	-
10	精密度	每半年	-
11	校准单元	流量曲线	每季度
12		流量相对误差	每月（仅日常流量设置点）
13		湿度相对误差	每月
14		湿度相对标准偏差	每月

注 1：“√”表示参与计算；“-”表示不参与计算。

注 2：数据有效率的计算，应在平均流量相对误差、校准曲线与系统残留测试均符合要求的前提下进行。

## 8.2 质量保证和质量控制要求

### 8.2.1 内标响应检查（适用于 MSD）

每日检查内标物响应，环境样品与每日质控的内标物要求如下，不满足时应及时排查或重新绘制校准曲线：

- a) 保留时间与最近绘制的校准曲线中间浓度点（可使用 2 nmol/mol）内标物的保留时间偏差应≤15 s；
- b) 定量离子峰面积变化应在最近绘制的校准曲线中间浓度点（可使用 2 nmol/mol）内标物的 50%~150%之间。

### 8.2.2 校准曲线绘制

每季度至少绘制 1 次校准曲线。校准曲线至少含 7 个校准点（0、0.5、2、4、6、8、10 nmol/mol）且强制过零，校准曲线最高浓度点浓度应高于当地 VOCs 的最高浓度水平。95%以上目标化合物的判定系数 R<sup>2</sup>应≥0.98，未达标时应检查监测系统并重新执行校准曲线。

当监测系统更换核心部件（包括富集管或捕集柱、聚焦管、色谱柱、离子源（适用于 MSD）、检测器等）、调整运行关键参数、调谐或调整质谱仪参数后（适用于 MSD），应重新绘制校准曲线。

### 8.2.3 单浓度点核查

使用 GC-FID 的监测系统，每周至少进行 1 次目标化合物单浓度点核查，核查浓度点应≤2 nmol/mol，连续测量≤2 次。要求 90%以上目标化合物的测定值与标准气体浓度值的相对误差应在±20%范围内，若未达标应及时排查原因，必要时应评估监测系统状态，检查富集管/捕集管、聚焦管是否需要更换，并重新绘制校准曲线。

使用 GC-FID/MSD 的监测系统，每日至少进行 1 次目标化合物单浓度点核查，建议每周内分散不同时段执行，核查浓度点应≤2 nmol/mol，连续测量≤2 次。要求 90%以上的目地化合物测定值与标准气体浓度值的相对误差符合下述要求：FID 检测的目标化合物应在±20%范围内，MSD 检测的目标化

合物应在±30%范围内，若未达标应及时排查原因，必要时应评估监测系统状态，检查是否需要更换富集管或捕集管、更换聚焦管、清洗离子源、更换或切换灯丝，重新调谐质谱参数并绘制校准曲线。

#### 8.2.4 系统空白核查

每周至少核查1次系统空白，要求FID检测的目标化合物应有90%以上≤0.1 nmol/mol，MSD检测的目标化合物应有95%以上≤0.1 nmol/mol，否则应及时排查原因，重新测试至系统空白符合要求。

#### 8.2.5 采样流量核查

每周或每次更换采样单元部件（采样总管/支管/滤膜等）后，应对监测系统进行气密性核查，核查方法与结果判断应参照6.2.3.1.3。

每月至少核查1次采样流量，使用合适量程的1级质量流量计测试采样流量，计算实测平均流量与显示流量的相对误差，要求其结果应在±5%范围内，否则应及时排查原因并重新测试，直至符合要求。

#### 8.2.6 系统残留核查

每季度至少核查1次系统残留，要求FID检测的目标化合物应有90%以上≤0.1 nmol/mol，MSD检测的目标化合物应有95%以上≤0.1 nmol/mol，否则应及时排查原因并重新测试，直至符合要求。

#### 8.2.7 精密度核查

每半年至少核查1次精密度，参照6.2.3.7，选取其中一个浓度点连续测量≥6次，计算测量结果的相对标准偏差。要求95%以上的目标化合物精密度结果应≤10%，否则应及时排查原因并重新测试，直至符合要求。

#### 8.2.8 正确度核查

每半年至少核查1次正确度，参照6.2.3.6，选取其中一个浓度点连续测量≥6次，计算多次测量平均值与标准气体浓度值的相对误差。要求95%以上的目标化合物正确度结果应在±15%范围内，否则应及时排查原因并重新测试，直至符合要求。

#### 8.2.9 方法检出限核查

每年至少核查1次方法检出限，可在年度预防性维护之后执行，要求FID检测的目标化合物应有90%以上≤0.1 nmol/mol，MSD检测的目标化合物应有95%以上≤0.1 nmol/mol，否则应及时排查原因，重新测试至方法检出限符合要求。当更换色谱柱、离子源（MSD适用）或检测器等核心部件后，应重新测定方法检出限。

#### 8.2.10 校准单元质量保证

##### 8.2.10.1 采用加湿动态校准仪的校准单元质量保证

采用加湿动态校准仪的校准单元，每月至少核查1次质量流量控制器日常流量设置点（含控制标准气体和稀释气的质量流量控制器）。使用经计量检定的1级质量流量计测试质量流量控制器的流量，要求实测流量与质量流量控制器显示流量的相对误差在±2%范围内，否则应及时排查原因并重新测试，直至符合要求。

每季度至少核查 1 次质量流量控制器流量曲线，要求线性相关系数  $R \geq 0.9999$ ； $0.98 \leq \text{斜率 } k \leq 1.02$ ；截距  $b$  应在满量程  $\pm 1\%$  范围内。每次流量核查完成后，应恢复校准单元内部管路连接，并确保管路及连接部件气密性符合 4.2.4 要求。

每月至少核查 1 次加湿动态校准仪日常质控设定点。湿度可控型要求湿度相对误差应在  $\pm 5\%$  范围内，且相对标准偏差应  $\leq 5\%$ ；湿度不可控型要求湿度相对标准偏差应  $\leq 5\%$ 。

#### 8.2.10.2 采用惰性化不锈钢罐的校准单元质量保证

##### 8.2.10.2.1 惰性化不锈钢罐质量保证要求

采用惰性化不锈钢罐的校准单元，应进行罐稳定性测试以确定稀释后标准气体存储时间。惰性化不锈钢罐应专罐专用，外标气罐和内标气罐应分开使用，且禁止用于环境空气、无组织或有组织排放采样。

每季度应核查 1 次惰性化不锈钢罐空白，向罐中充入高纯氮气（纯度  $\geq 99.999\%$ ）后，罐中目标化合物的测定浓度应低于方法检出限，否则应查找原因。未能通过空白测试的不锈钢罐，禁止用于配制标准气体。

每年至少核查 1 次罐气密性，将惰性化不锈钢罐抽真空并静置 3 d 后，罐内压力变化应  $\leq 2.1 \text{ kPa}$ 。

每年对惰性化不锈钢罐进行一次惰性化核查，核查方法可参考 HJ 759 的相关规定。

##### 8.2.10.2.2 配气仪质量保证要求

针对采用质量流量控制器（MFC）进行标准气体或稀释气流量配比的配气仪，每月至少核查 1 次质量流量控制器的日常设置点，流量偏差应在  $\pm 2\%$  范围内。每季度至少核查 1 次质量流量控制器的流量曲线，要求线性相关系数  $R \geq 0.9999$ ； $0.98 \leq \text{斜率 } k \leq 1.02$ ；截距  $b$  应在满量程  $\pm 1\%$  范围内。否则应及时排查原因并重新测试，直至符合要求。

针对采用真空规进行标准气体或稀释气压力配比的配气仪，每月至少核查 1 次压力，压力偏差应在  $\pm 0.34 \text{ kPa}$  范围内，否则应及时对真空规进行检查并重新校准。

每次流量或压力核查完成后，应恢复配气仪内部管路连接，并确保管路及连接部件气密性符合 4.2.4 的要求。

#### 8.2.11 数据一致性检查

每半年至少检查 1 次数据一致性。数据采集和传输设备记录的数据应与仪器显示和存储的数据完全一致，否则应及时检查仪器与数据采集和传输设备的参数设置是否正常。此外，每次更换仪器或维修监测系统后，应检查数据一致性。

### 8.3 量值溯源与传递要求

所有计量器具（如质量流量计、温湿度计等）应经检定/校准合格且在有效期内；标准气体应使用在有效期内的有证标准物质配制。

## 9 数据审核、标识与有效率

### 9.1 数据审核与有效性判断

- a) 采样时长有效性审核。每小时样品有效采样时长应 $\geq 30\text{ min}$ , 否则, 该小时数据标记无效;
- b) 关键工作参数与运行状态审核。每日确认监测系统关键工作参数, 评估监测系统运行状态。工作参数异常时段的数据标记无效;
- c) 图谱积分与基线审核。每日检查环境样品与质控样品图谱积分与基线情况, 积分方法应与校准曲线保持一致。如存在异常漂移或干扰, 受影响时段的数据标记无效, 并备注说明详情;
- d) 内标响应审核。检查环境样品与单浓度点核查中的内标响应值是否在最近一次校准曲线中间浓度点对应内标响应值的 $50\% \sim 150\%$ 之间。若超出该范围, 由该内标定量的目标化合物在当前小时内的数据标记无效;
- e) 气密性测试结果审核。检查气密性核查结果, 若不符合 8.2.5 要求, 应及时查找原因并处理。自首次气密性测试不合格起, 至后续测试合格为止, 期间所有数据标记无效;
- f) 质控测试结果审核(系统空白与单浓度点核查)。检查系统空白与单浓度点核查结果, 若不符合 8.2 要求, 环境样品监测数据自上一次合格测试结束时间起标记无效, 且数据无效状态持续至后续测试合格为止。若质控测试结果不合格是由校准单元输出气体问题导致, 当日内, 在未改变监测系统配置的情况下复测通过, 数据有效; 否则, 数据标记无效。

### 9.2 数据标识

数据标识分为系统端标识和审核标识。系统端标识是标识数据产生时监测系统的运行状态, 共分五类: 质控、环境样品、维护、故障、不可抗力, 具体见附录 H。审核标识是在系统端标识的基础上, 针对监测系统整体及各目标化合物数据进行有效性审核与二次标识。对于缺失数据或判定为无效的数据, 应注明原因并保留原始记录。

### 9.3 有效率

根据监测系统的小时数据统计并按公式(26)计算监测系统的数据有效率, 结果以百分比表示, 监测系统的数据有效率应 $\geq 75\%$ 。

$$R_e = \frac{T_e}{T_a - T_c} \times 100\% \quad (26)$$

式中:  $R_e$ ——监测系统的数据有效率, %;

$T_e$ ——监测系统有效运行时长, h;

$T_a$ ——监测系统运行总时长, h;

$T_c$ ——监测系统因不可抗力导致的未运行时长, h。

根据各目标化合物的小时数据统计并按公式(27)计算各目标化合物的有效率, 结果以百分比表示, 单个化合物的数据有效率应 $\geq 75\%$ 。

$$R_{ei} = \frac{T_{ei}}{T_a - T_c} \times 100\% \quad (27)$$

式中:  $R_{ei}$ ——某个目标化合物的数据有效率, %;

$T_{ei}$ ——目标化合物的环境样品有效时长, h;

$T_a$ ——监测系统运行总时长, h;

$T_c$ ——监测系统因不可抗力导致的未运行时长, h。

监测系统运行总时长：监测系统开机运行的总小时数。

监测系统有效运行时长：监测期间，经审核后监测系统所有有效数据的小时数。

目标化合物的环境样品有效时长：监测期间，经审核后各目标化合物所有有效数据的小时数。

因不可抗力导致的未运行时长：监测期间，因不可抗力原因（如停电）导致监测系统无法运行的小时数。

## 附录 A

### (规范性附录)

#### 目标挥发性有机物组分表

**表 A.1 气相色谱法自动监测系统测量的 41 种挥发性有机物**

序号	种类	物种	CAS 号	沸点 (℃)
1	烯烃	乙烯	74-85-1	-103.7
2	炔烃	乙炔	74-86-2	-84
3	烷烃	乙烷	74-84-0	-88.6
4	烯烃	丙烯	115-07-1	-47.6
5	烷烃	丙烷	74-98-6	-42.09
6	烷烃	异丁烷	75-28-5	-11.7
7	烷烃	正丁烷	106-97-8	-1
8	烷烃	异戊烷	78-78-4	27.7
9	烷烃	正戊烷	109-66-0	36.1
10	烯烃	异戊二烯	78-79-5	34
11	烷烃	3-甲基戊烷	96-14-0	63
12	烷烃	正己烷	110-54-3	69
13	烷烃	2,4-二甲基戊烷	108-08-7	80.4
14	烷烃	甲基环戊烷	96-37-7	71.8
15	芳香烃	苯	71-43-2	80.1
16	烷烃	环己烷	110-82-7	80.7
17	烷烃	2-甲基己烷	591-76-4	90
18	烷烃	2,3-二甲基戊烷	565-59-3	89.7
19	烷烃	3-甲基己烷	589-34-4	92
20	烷烃	2,2,4-三甲基戊烷	540-84-1	99.2
21	烷烃	正庚烷	142-82-5	98.4
22	烷烃	甲基环己烷	108-87-2	100.3
23	烷烃	2,3,4-三甲基戊烷	565-75-3	114
24	烷烃	2-甲基庚烷	592-27-8	117
25	芳香烃	甲苯	108-88-3	111
26	烷烃	3-甲基庚烷	589-81-1	119
27	烷烃	正辛烷	111-65-9	125.5
28	芳香烃	乙苯	100-41-4	136
29/30	芳香烃	间/对-二甲苯	108-38-3/106-42-3	139/138
31	烷烃	正壬烷	111-84-2	151
32	芳香烃	邻-二甲苯	95-47-6	144
33	芳香烃	异丙苯	98-82-8	153
34	芳香烃	正丙苯	103-65-1	160
35	芳香烃	邻-乙基甲苯	611-14-3	170
36	芳香烃	间-乙基甲苯	620-14-4	165
37	芳香烃	1,3,5-三甲苯	108-67-8	164
38	芳香烃	对-乙基甲苯	622-96-8	162
39	烷烃	正癸烷	124-18-5	174
40	芳香烃	1,2,4-三甲苯	95-63-6	170
41	芳香烃	1,2,3-三甲苯	526-73-8	176

表 A.2 气相色谱质谱联用法自动监测系统测量的 66 种挥发性有机物

序号	种类	物种	CAS 号	检测器	沸点 (℃)
1	烯烃	乙烯	74-85-1	FID	-103.7
2	炔烃	乙炔	74-86-2	FID	-84
3	烷烃	乙烷	74-84-0	FID	-88.6
4	烯烃	丙烯	115-07-1	FID	-47.6
5	烷烃	丙烷	74-98-6	FID	-42.09
6	烷烃	异丁烷	75-28-5	FID/MSD	-11.7
7	烷烃	正丁烷	106-97-8	FID/MSD	-1
8	烷烃	异戊烷	78-78-4	FID/MSD	27.7
9	烷烃	正戊烷	109-66-0	FID/MSD	36.1
10	烯烃	异戊二烯	78-79-5	MSD	34
11	烷烃	3-甲基戊烷	96-14-0	MSD	63
12	烷烃	正己烷	110-54-3	MSD	69
13	烷烃	2,4-二甲基戊烷	108-08-7	MSD	80.4
14	烷烃	甲基环戊烷	96-37-7	MSD	71.8
15	芳香烃	苯	71-43-2	MSD	80.1
16	烷烃	环己烷	110-82-7	MSD	80.7
17	烷烃	2-甲基己烷	591-76-4	MSD	90
18	烷烃	2,3-二甲基戊烷	565-59-3	MSD	89.7
19	烷烃	3-甲基己烷	589-34-4	MSD	92
20	烷烃	2,2,4-三甲基戊烷	540-84-1	MSD	99.2
21	烷烃	正庚烷	142-82-5	MSD	98.4
22	烷烃	甲基环己烷	108-87-2	MSD	100.3
23	烷烃	2,3,4-三甲基戊烷	565-75-3	MSD	114
24	烷烃	2-甲基庚烷	592-27-8	MSD	117
25	芳香烃	甲苯	108-88-3	MSD	111
26	烷烃	3-甲基庚烷	589-81-1	MSD	119
27	烷烃	正辛烷	111-65-9	MSD	125.5
28	芳香烃	乙苯	100-41-4	MSD	136
29/30	芳香烃	间/对-二甲苯	108-38-3/106-42-3	MSD	139/138
31	烷烃	正壬烷	111-84-2	MSD	151
32	芳香烃	邻-二甲苯	95-47-6	MSD	144
33	芳香烃	异丙苯	98-82-8	MSD	153
34	芳香烃	正丙苯	103-65-1	MSD	160
35	芳香烃	邻-乙基甲苯	611-14-3	MSD	170
36	芳香烃	间-乙基甲苯	620-14-4	MSD	165
37	芳香烃	1,3,5-三甲苯	108-67-8	MSD	164
38	芳香烃	对-乙基甲苯	622-96-8	MSD	162
39	烷烃	正癸烷	124-18-5	MSD	174
40	芳香烃	1,2,4-三甲苯	95-63-6	MSD	170
41	芳香烃	1,2,3-三甲苯	526-73-8	MSD	176
42	卤代烃	溴甲烷	74-83-9	MSD	3.6
43	有机硫	二硫化碳	75-15-0	MSD	46.5
44	卤代烃	二氯甲烷	75-09-2	MSD	40
45	卤代烃	顺-1,2-二氯乙烯	156-59-2	MSD	60.2
46	卤代烃	1,1-二氯乙烷	75-34-3	MSD	57

续表

序号	种类	物种	CAS 号	检测器	沸点 (℃)
47	卤代烃	反-1,2-二氯乙烯	156-60-5	MSD	48.5
48	O VOCs-非 13 醛酮	乙酸乙酯	141-78-6	MSD	77
49	卤代烃	三氯甲烷	67-66-3	MSD	61.2
50	卤代烃	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	MSD	74.1
51	卤代烃	四氯化碳	56-23-5	MSD	76.7
52	卤代烃	三氯乙烯	79-01-6	MSD	87
53	卤代烃	1,2-二氯丙烷	78-87-5	MSD	97
54	O VOCs-非 13 醛酮	甲基丙烯酸甲酯	80-62-6	MSD	101
55	卤代烃	一溴二氯甲烷	75-27-4	MSD	90.8
56	卤代烃	反-1,3-二氯丙烯	10061-02-6	MSD	112
57	卤代烃	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	MSD	114
58	卤代烃	二溴一氯甲烷	124-48-1	MSD	120
59	卤代烃	四氯乙烯	127-18-4	MSD	121
60	卤代烃	1,2-二溴乙烷	106-93-4	MSD	131
61	卤代烃	氯苯	108-90-7	MSD	132
62	卤代烃	三溴甲烷	75-25-2	MSD	149
63	卤代烃	四氯乙烷	79-34-5	MSD	146
64	卤代烃	1,3-二氯苯	541-73-1	MSD	173
65	卤代烃	1,4-二氯苯	106-46-7	MSD	173
66	卤代烃	1,2-二氯苯	95-50-1	MSD	180

附录 B  
(资料性附录)  
挥发性有机物自动监测系统安装调试报告

# 环境空气挥发性有机物自动监测系统

## 安装调试报告

站点名称:

监测系统名称:

安装调试单位名称: (公章)

年   月   日

表 B.1 环境空气挥发性有机物自动监测系统站点基本信息

站点名称			
点位类型		站点建设性质 (新、改建)	
管理(托管)单位		主管部门	
监测项目		监测方法原理	
站房面积		站房结构	
采样入口距地面高度		采样入口距站房 房顶高度	
站点周围情况简述:			
站点地理位置	省 市 县(区) 路(乡, 镇) 号(村) 东经: 北纬:		
监测系统供应商			
建设开工日期		年 月 日	
建设项目投入试运行日期		年 月 日	

表 B.2 监测点位和采样口周边情况表

站点名称			
站点地址			
项目	具体要求		是否符合
		是 √	否 ×
点位周边情况	监测点周围没有阻碍环境空气流通的高大建筑物、树木或其他障碍物		
	从监测点到附近最高障碍物之间的水平距离，是否为该障碍物高出采样口垂直距离的两倍以上		
	监测点周围建设情况是否稳定，是否有建筑工地等		
	监测点是否能长期使用，且不会改变位置		
	监测点是否地处相对安全和防火措施有保障的地方		
	监测点附近没有强电磁干扰		
	监测点附近是否具备稳定可靠的电力供应		
	监测点的通信线路是否方便安装和检修		
	监测点周边是否有便于出入的车辆通道		
采样口位置情况	采样口距地面的高度是否在 3 m~15 m 范围内		
	在采样口周围 270°捕集空间范围内环境空气流动是否不受任何影响		
	采样口离建筑物墙壁、屋顶等支撑物表面的距离是否大于 1 m		
	采样口是否高于实体围栏 0.5 m 以上		
	当设置多个采样口时，采样口之间的水平距离是否大于 1 m		
其他情况			
小结			

表 B.3 站房建设和环境空气挥发性有机物自动监测系统安装情况表

站点名称				
站点地址				
监测系统编号			安装人员	
项目	具体要求		是否符合	
一般要求	站房建设材料为低挥发性有机物的环保材料且对待测组分无显著干扰。	是 √	否 ×	
	站房面积不小于 15 m <sup>2</sup>	是 √	否 ×	
	站房房顶承重大于等于 250 kg/m <sup>2</sup>	是 √	否 ×	
	站房室内地面到天花板高度不小于 2.5 m	是 √	否 ×	
	站房室内地面距房顶平台高度不大于 5 m	是 √	否 ×	
	站房是否有防水、防潮、隔热、保温措施	是 √	否 ×	
	站房是否有符合要求的防雷和防电磁干扰设施	是 √	否 ×	
	站房内环境条件：温度（25±5）℃；相对湿度≤80%	是 √	否 ×	
配电要求	如有部署其他可能造成数据干扰的监测仪器，是否有设置物理隔断	是 √	否 ×	
	站房供电系统是否配有电源过压、过载保护装置	是 √	否 ×	
	站房内是否采用三相五线供电，分相使用	是 √	否 ×	
辅助设施	空调	站房内布线是否加装线槽，是否有良好的接地线路，接地电阻<4 Ω	是 √	否 ×
		空调机出风口未正对仪器和采样管	是 √	否 ×
	其他配套设施	空调是否具有来电自启动功能	是 √	否 ×
		是否配有实验台或机柜	是 √	否 ×
	站房是否配备自动灭火装置	站房是否配备自动灭火装置	是 √	否 ×
		站房是否安装有带防尘百叶窗的排气风扇	是 √	否 ×
		站房是否部署废气排口，排气口距离地面是否在 20 cm~50 cm 之间	是 √	否 ×
		站房是否有气瓶放置柜或特定位置固定气瓶	是 √	否 ×
监测系统 安装	监测系统后方空间是否≥0.8 m，顶部空间是否≥0.4 m			
	监测系统配件是否完整			
	监测系统安装是否稳固，是否采取有效的防震措施			
	采样管是否竖直安装，采样进气口离安装安装支撑物表面高度是否在 1 m 以上，是否高于支撑物表面围栏 0.5 m 以上			
	采样管材质是否为不与挥发性有机物发生化学反应或物理吸附的惰性化材料			
	采样管与屋顶法兰连接部分密封防水			
	采样支管连接到多歧路总管最前端，长度不超过 3 m			
	采样管具有避光、加热保护措施，加热器具备漏电保护、过热保护功能			
	采样管支撑部件与房顶和采样管的连接应牢固、可靠，防止采样管摇摆			
	电缆盒管路两端是否有清晰的标识，线路是否规整			
	监测系统产生的废气是否统一收集排放			
	数据采集和传输设备是否安装牢固且能正确记录、存储与显示采集到的数据			
数据采集传输 设备安装	数据采集和传输设备是否能实时采集、存储、计算数据，是否具备数据标识功能			
	监测数据单位与分辨力是否满足要求			
其他情况				

表 B.4 环境空气挥发性有机物自动监测系统调试检测记录表

站点名称			监测系统编号		
调试检测日期			检测人员		
项目		检测结果		是否符合要求	
1	采样流量 (%)	平均流量相对误差		是√	否×
		流量稳定性			
		气密性			
2	校准曲线	判定系数 R <sup>2</sup>			
		0.5 nmol/mol 校准点相对误差 (%)			
3	方法检出限 (nmol/mol)				
4	系统空白 (nmol/mol)				
5	系统残留 (nmol/mol)				
6	响应时间 (h)	T <sub>90</sub>			
		T <sub>10</sub>			
7	正确度 (%)				
8	精密度 (%)				
9	24 h 漂移 (nmol/mol, s)	零点漂移			
		0.5 nmol/mol 漂移			
		4 nmol/mol 漂移			
		8 nmol/mol 漂移			
		保留时间漂移 (s)			
10	7 天漂移 (nmol/mol, s)	零点漂移			
		0.5 nmol/mol 漂移			
		4 nmol/mol 漂移			
		8 nmol/mol 漂移			
		保留时间漂移 (s)			
11	校准单元流量曲线	线性相关系数 R			
		斜率 k			
		截距 b			
12	校准单元湿度 (%)	湿度相对误差			
		湿度相对标准偏差			
13	平行性 (选测)				
调试检测结论					

编制人:

审核人:

批准人:

日期:

日期:

日期:

附录 C  
(资料性附录)  
挥发性有机物自动监测系统试运行报告

# 环境空气挥发性有机物自动监测系统 试运行报告

站点名称:

监测系统名称:

单位名称: (公章)

年      月      日

表 C.1 环境空气挥发性有机物自动监测系统试运行情况记录表

站点名称				
站点地址				
开始时间			结束时间	
故障次数	故障出现时间	故障现象	故障小时数	签名
1				
2				
3				
4				
5				
.....				
合计	/	/		
数据获取率 (%)				

编制人:

审核人:

批准人:

日期:

日期:

日期:

附录 D  
(资料性附录)  
挥发性有机物自动监测系统验收报告

# 环境空气挥发性有机物自动监测系统 验收报告

站点名称:

监测系统名称:

验收单位名称: (公章)

年      月      日

表 D.1 环境空气挥发性有机物自动监测系统基本情况

环境空气挥发性有机物自动监测系统安装单位:	
联系人:	单位地址:
邮政编码:	联系电话:
安装点位:	
监测系统名称及型号:	
监测项目:	
监测系统生产单位:	
监测系统试运行单位:	
试运行完成时间:	
生态环境部环境监测仪器质量监督检验中心出具的产品适用性检测合格报告	
监测系统的安装调试报告、试运行报告（含试运行监测数据报表）	
质量保证和质量控制计划文档	
监测系统的技术档案	
备注:	

表 D.2 环境空气挥发性有机物自动监测系统验收记录表

监测系统名称			监测系统编号				
验收监测日期			监测人员				
性能指标验收		检测结果			是否符合要求		
1	采样流量 (%)	平均流量相对误差		是 √	否 ×	备注/其他	
		气密性					
2	校准曲线 (选测)	判定系数 R <sup>2</sup>					
		0.5 nmol/mol 校准点相对 误差 (%)					
3	方法检出限 (nmol/mol)						
4	系统空白 (nmol/mol)						
5	系统残留 (nmol/mol)						
6	正确度 (%)						
7	精密度 (%)						
8	24 h 漂移 (nmol/mol, s)	零点漂移					
		0.5 nmol/mol 漂移					
		4 nmol/mol 漂移					
		8 nmol/mol 漂移					
		保留时间漂移 (s)					
9	校准单元流量曲 线	线性相关系数 R					
		斜率 k					
		截距 b					
10	校准单元湿度 (%)	湿度相对误差					
		湿度相对标准偏差					
联网验收		联网说明主要内容:					
相关制度、记录和档 案验收		监测系统操作和使用制度					
		质量保证和质量控制计划					
		监测系统档案					
验收结论		验收组成员 (签字) :			年 月 日		

附录 E  
(规范性附录)  
运行维护、质量保证和质量控制周期

表 E.1 环境空气挥发性有机物自动监测系统运行维护、质量保证和质量控制周期

周期	运行维护	质量保证和质量控制
每日	1) 运行状态检查。采样流量、采样压力、关键部件运行温度、色谱柱柱压及柱温、基线、出峰时间和峰宽等关键参数监控检查; 2) 质控结果核查。每日核查质控结果; 3) 其他维护; 4) 记录管理。每日维护记录登记。	1) 内标响应检查（适用于 GC-FID/MSD）； 2) 单浓度点核查（适用于 GC-FID/MSD）。
每周	1) 站房现场巡检维护; 2) 采样泵检查; 3) 耗材检查与更换; 4) 滤膜检查与更换; 5) 采样管路检查与气密性核查; 6) 气体净化器检查与更换; 7) 质谱状态与色谱柱柱效检查; 8) 空气发生器、氢气发生器、前级泵等辅助设备检查与维护; 9) 校准单元设施检查与维护; 10) 散热风扇检查与维护 11) 其他维护; 12) 记录管理。每周维护记录登记。	1) 系统空白核查; 2) 单浓度点核查（适用于 GC-FID）。
每月	1) 质谱性能评估与维护（适用于 MSD）； 2) 其他维护; 3) 记录管理。每月维护记录登记。	1) 采样流量核查; 2) 校准单元流量相对误差、校准单元输出气体湿度相对误差与相对标准偏差核查（适用于采用加湿动态校准仪的校准单元）； 3) 配气仪流量相对误差、压力核查（适用于采用流量配比方式进行惰性化不锈钢罐配气的配气仪）。
每季度	1) 采样管路维护。清洗采样支管，核查气密性，并核查采样流量; 2) 检查监测系统时钟误差; 3) 存储设备检查与清理。检查硬盘剩余容量，及时备份数据图谱并清理硬盘; 4) 其他维护; 5) 记录管理。每季度维护记录登记。	1) 系统残留核查; 2) 校准曲线绘制; 3) 动态校准仪流量曲线核查; 4) 配气仪流量曲线核查（适用于采用惰性化不锈钢罐的校准单元）； 5) 惰性化不锈钢罐空白核查（适用于采用惰性化不锈钢罐的校准单元）。

续表

周期	运行维护	质量保证和质量控制
每半年	1) 采样总管维护。清洗采样总管和多歧路管，核查气密性； 2) 进样模块阀体维护。检查多通阀、清洁阀内腔以及阀芯，及时更换； 3) 气相色谱仪维护。检查、清洗气相色谱仪进样口和衬管，更换密封圈、隔垫和衬管； 4) 校准单元维护。更换活性炭和氧化剂（适用于配备零气发生器的校准单元）； 5) 其他维护； 6) 记录管理。每半年维护记录登记。	1) 精密度、正确度核查； 2) 数据一致性检查。
每年	1) 预防性维护； 2) 年度维护后应对监测系统开展全面校准与技术性能指标核查； 3) 其他维护； 4) 记录管理。每年维护记录登记。	1) 年度维护核查，包括采样流量核查、校准曲线、方法检出限、系统空白、系统残留、精密度、正确度、响应时间、24 小时漂移、校准单元流量及湿度核查等； 2) 方法检出限核查； 3) 惰性化不锈钢罐气密性核查、惰性化核查（适用于采用惰性化不锈钢罐的校准单元）； 4) 器具计量检定，如质量流量计、温湿度计等应检定或者校准合格。

附录 F  
(资料性附录)  
气流在管路中流动状态判断方法

气流在管路中的流动状态可使用雷诺数进行判断，雷诺数可按公式（F.1）计算，临界雷诺数取2300，当  $Re < 2300$  时，为层流状态；当  $Re \geq 2300$  时，为湍流状态。

$$Re = \frac{\rho u D}{\mu} = \frac{4\rho Q}{\pi \mu D} \quad (F.1)$$

式中：  $\rho$ ——空气密度，  $\text{kg}/\text{m}^3$ ；

$u$ ——气体在管路中的平均流速，  $\text{m}/\text{s}$ ；

$D$ ——管路直径，  $\text{m}$ ；

$\mu$ ——空气粘度系数，  $\text{kg}/(\text{s}\cdot\text{m})$ ；

$Q$ ——气体流量，  $\text{L}/\text{min}$ 。

表 F.1 不同管路条件下雷诺数

序号	采样总管				采样支管			
	总管流量 ( $\text{L}/\text{min}$ )	总管内径 ( $\text{m}$ )	管路流速 ( $\text{m}/\text{s}$ )	雷诺数	支管流量 ( $\text{mL}/\text{min}$ )	支管内径 ( $\text{cm}$ )	管路流速 ( $\text{m}/\text{s}$ )	雷诺数
1	60	0.05	0.51	1715	20	0.15	0.19	19
2	70	0.05	0.59	2000	30	0.15	0.28	29
3	80	0.05	0.67	2287	40	0.15	0.38	38

注：表中所列雷诺数均为  $20^\circ\text{C}$ 、 $101.325 \text{ kPa}$  状态下计算所得，实际应用时可根据实际工况进行换算。

附录 G  
(资料性附录)  
质控表单

表 G.1 校准曲线记录表

挥发性有机物自动监测系统校准曲线记录表											
站点名称					室内温湿度、大气压						
监测系统型号					监测系统编号						
加湿动态校准仪型号					加湿动态校准仪编号						
加湿动态校准仪设定湿度					加湿动态校准仪设定加湿参比温度						
标准气体 1 名称/编码					有效期						
标准气体 2 名称/编码					有效期						
校准曲线测试开始时间					校准曲线测试结束时间						
编号	校准稀释气流量显示值	标准气体流量显示值	化合物名称	_nmol/mol	_nmol/mol	_nmol/mol	_nmol/mol	_nmol/mol	_nmol/mol	_nmol/mol	判定系数 R <sup>2</sup>
				峰面积/峰高	峰面积/峰高	峰面积/峰高	峰面积/峰高	峰面积/峰高	峰面积/峰高	峰面积/峰高	
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

运维人员: \_\_\_\_\_ 日期: \_\_\_\_\_ 审核人: \_\_\_\_\_ 日期: \_\_\_\_\_

表 G.2 单浓度点核查记录表

挥发性有机物自动监测系统单浓度点核查记录表												
站点名称				室内温湿度及气压检查								
监测系统型号				监测系统编号								
加湿动态校准仪型号				加湿动态校准仪编号								
加湿动态校准仪设定湿度				加湿动态校准仪设定加湿参比温度								
标准气体 1 名称/编码				有效期								
标准气体 2 名称/编码				有效期								
单浓度点核查执行时间												
编号	校准稀释气流 量显示值	标准气体流量 显示值	化合物名称	标准气体 浓度值	监测系统 测量浓度 值	相对误差	校准曲线内标		单浓度点核查内标		内标保留时间 偏差	内标峰面积变 化
							保留时 间	峰面积	保留时 间	峰面积		

表 G.3 系统空白核查记录表

挥发性有机物自动监测系统 系统空白核查记录表										
站点名称					室内温湿度及气压检查					
监测系统型号					监测系统编号					
加湿动态校准仪型号					加湿动态校准仪编号					
加湿动态校准仪设定湿度					加湿动态校准仪设定加湿参比温度					
标准气体 1 名称/编码					有效期					
标准气体 2 名称/编码					有效期					
系统空白核查执行时间										
编号	校准稀释气流量显示值	标准气体流量显示值	化合物名称	监测系统测量浓度值	校准曲线内标		系统空白核查内标		内标保留时间偏差	内标峰面积变化
					保留时间	峰面积	保留时间	峰面积		

表 G.4 系统残留核查记录表

挥发性有机物自动监测系统 系统残留核查记录表								
站点名称				室内温湿度及气压检查				
监测系统型号				监测系统编号				
加湿动态校准仪型号				加湿动态校准仪编号				
加湿动态校准仪设定湿度				加湿动态校准仪设定加湿参 比温度				
标准气体 1 名称/编码				有效期				
标准气体 2 名称/编码				有效期				
系统残留核查执行时间								
编号	校准稀释气流量 显示值	标准气体流量显 示值	化合物名称	监测系统测量浓度值	校准曲线内标		内标保 留时间偏 差	内标峰面 积变化
					保留时间	峰面积		

附录 H  
(规范性附录)  
数据标识代码

表 H.1 数据标识代码（可根据需要扩充）

标识分类		标识说明	标识	监测系统有效性判断标识		
				有效		无效
				测试通过	测试不通过	
质控	校准曲线	Linear	C.L	C.L_P	C.L_F	C_I
	系统残留	System residual	C.SR	C.SR_P	C.SR_F	
	正确度	Accuracy	C.A	C.A_P	C.A_F	
	精密度	Precision	C.P	C.P_P	C.P_F	
	方法检出限	Method detection limit	C.MDL	C.MDL_P	C.MDL_F	
	响应时间	Response time	C.RT	C.RT_P	C.RT_F	
	漂移	Drift	C.D	C.D_P	C.D_F	
	系统空白	System blank	C.SB	C.SB_P	C.SB_F	
	单浓度点核查	Single point check	C.SP	C.SP_P	C.SP_F	
环境样品		Normal	N	N_V		质控不合格无效
						N.CSP_F.I
						N.CSB_F.I
						N.C_F.I
维护		Maintenance	M	/		
故障		Broken	B			
不可抗力		Force majeure	F			

- 注：1) 测试通过时，标识后缀 P，即 Passed 通过；测试不通过时，标识后缀 F，即 Failed 不通过；  
 2) 环境样品数据若因质控不合格无效，因单浓度点核查及系统空白无效时分别标识为 N.CSP\_F.I、N.CSB\_F.I，其他质控测试无效则统一标识为 N.C\_F.I；  
 3) 当监测系统开展维护、设备故障或发生不可抗力情形时，不作有效性判断。

表 H.2 因子标识代码（可根据需要扩充）

标识分类		标识说明	标识	目标化合物有效性判断标识		
				有效		无效
				测试通过	测试不通过	
质控	校准曲线	Linear	C.L	c.l_p	c.l_f	c_i
	系统残留	System residual	C.SR	c.sr_p	c.sr_f	
	正确度	Accuracy	C.A	c.a_p	c.a_f	
	精密度	Precision	C.P	c.p_p	c.p_f	
	方法检出限	Method detection limit	C.MDL	c.mdl_p	c.mdl_f	
	响应时间	Response time	C.RT	c.rt_p	c.rt_f	
	漂移	Drift	C.D	c.d_p	c.d_f	
	系统空白	System blank	C.SB	c.sb_p	c.sb_f	
	单浓度点核查	Single point check	C.SP	c.sp_p	c.sp_f	
环境样品		Normal	N	n_v		质控不合格无效
						n.csp_f.i
						n.csb_f.i
						n.c_f.i
	维护	Maintenance	M	/		
	故障	Broken	B			
	不可抗力	Force majeure	F			

注：1) 目标化合物测试通过时，标识后缀 p，即 passed 通过；不通过时，标识后缀 f，即 failed 不通过；

2) 环境样品数据若因质控不合格无效，因单浓度点核查及系统空白无效时分别标识为 n.csp\_f.i、n.csb\_f.i，其他质控测试无效则统一标识为 n.c\_f.i；

3) 当监测系统开展维护、设备故障或发生不可抗力情形时，不作有效性判断。