

# DB12

## 天 津 市 地 方 标 准

DB12/ 524—2020

代替 DB12/ 524-2014

### 工业企业挥发性有机物排放控制标准

Emission Control Standard for Industrial Enterprises Volatile Organic Compounds

2020 - 10 - 23 发布

2020 - 11 - 01 实施

天 津 市 生 态 环 境 局  
天津市市场监督管理委员会

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 .....                                          | 2  |
| 4 有组织排放控制要求 .....                                      | 4  |
| 5 无组织排放控制要求 .....                                      | 6  |
| 6 其他控制要求 .....                                         | 7  |
| 7 污染物监测要求 .....                                        | 7  |
| 8 实施与监督 .....                                          | 9  |
| 附录 A（资料性附录） VOCs 行业术语定义及重点行业 .....                     | 10 |
| 附录 B（规范性附录） 各行业受控工艺设施和单项必测 VOCs 物质 .....               | 12 |
| 附录 C（规范性附录） 等效排气筒有关参数计算方法 .....                        | 14 |
| 附录 D（规范性附录） 控制 VOCs 排放的生产工艺和管理要求 .....                 | 15 |
| 附录 E（规范性附录） 固定污染源废气排放监测点位设置技术要求 .....                  | 17 |
| 附录 F（规范性附录） 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式氢火焰离子化检测器法 ..... | 21 |
| 附录 G（规范性附录） 确定某排气筒最高允许排放速率的内插法和外推法 .....               | 25 |
| 附录 H（规范性附录） 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法 ..... | 26 |

## 前 言

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》等法律法规，落实可持续发展战略，保护生态环境，防治大气挥发性有机物污染，改善天津市环境空气质量，促进各行业工艺和污染治理技术的进步，保障人体健康，制定本标准。

本标准是对《工业企业挥发性有机物排放控制标准》（DB12/ 524-2014）的修订，本次修订的主要内容：

- 修订了挥发性有机物的定义，明确了 VOCs 的表征指标；
- 增加了非甲烷总烃的排放限值和监测方法；
- 收严了有组织排放限值；
- 完善了无组织排放控制要求；
- 加强了实施与监督。

本标准综合型大气污染物排放控制标准，是天津市工业企业挥发性有机物排放控制的基本要求。本标准未列出的污染控制项目执行国家及天津市相关标准。国家及天津市相关标准严于本标准时，执行国家及天津市相关标准。

本标准由天津市生态环境局提出并归口。

本标准主要起草单位：天津市生态环境科学研究院。

本标准主要起草人：张丽娜、高玉平、王艳丽、秦龙、汪楠、翟鸿哲、王效国、仇石、王乃丽、崔连喜、彭茵、李璠、邓保乐、刘光逊、陈晨、康鑫、王永敏、周阳、张丽敏。

本标准由天津市人民政府 2020 年 9 月批准。

本标准于2014年7月首次发布，本次为第一次修订。

# 工业企业挥发性有机物排放控制标准

## 1 适用范围

本标准规定了石油炼制与石油化学、医药制造、橡胶制品制造、涂料、油墨及胶粘剂制造、塑料制品制造、电子工业、汽车整车制造、印刷工业、家具制造、表面涂装、黑色金属冶炼及其他行业挥发性有机物排放控制要求、监测和监督管理要求。

本标准适用于现有和新建排污单位废气中挥发性有机物的排放管理,以及建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可证核发及其投产后挥发性有机物的排放管理。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件,其有效版本(包括所有修订单)适用于本标准。

- GB/T 4754 国民经济行业分类
- GB/T 8017 石油产品蒸气压的测定 雷德法
- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB/T 16758 排风罩的分类及技术条件
- GB 18581 木器涂料中有害物质限量
- GB 18582 建筑用墙面涂料中有害物质限量
- GB 24409 车辆涂料中有害物质限量
- GB 30981 工业防护涂料中有害物质限量
- GB 31570 石油炼制工业污染物排放标准
- GB 31571 石油化学工业污染物排放标准
- GB 31572 合成树脂工业污染物排放标准
- GB 33372 胶粘剂挥发性有机化合物限量
- GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准
- GB 37823 制药工业大气污染物排放标准
- GB 37824 涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准
- GB 38507 油墨中可挥发性有机化合物(VOCs)含量的限值
- GB 38508 清洗剂挥发性有机化合物含量限值
- GB/T 38597 低挥发性有机化合物含量涂料产品技术要求
- HJ 38 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ/T 397 固定源废气监测技术规范
- HJ 501 水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法
- HJ 604 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 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法
- HJ 733 泄漏和敞开液面排放的挥发性有机物检测技术导则

HJ 734 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固定吸附-热脱附/气相色谱-质谱法  
 HJ 819 排污单位自行监测技术指南 总则  
 HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范 总则（试行）  
 HJ 1012 环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法  
 HJ 1013 固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法  
 HJ 1078 固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法  
 AQ/T 4274 局部排风设施控制风速检测与评估技术规范  
 《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令第 28 号）  
 《环境监测管理办法》（国家环境保护总局令第 39 号）  
 《固定污染源废气中非甲烷总烃排放连续监测技术规范（试行）》（环办监测函〔2020〕90 号）

### 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)

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，可采用总反应活性挥发性有机物（以 TRVOC 表示）、非甲烷总烃（以 NMHC 表示）、总挥发性有机物（以 TVOC 表示）作为污染物控制项目。

#### 3.2 总反应活性挥发性有机物 total reactive volatile organic compounds (TRVOC)

采用规定的监测方法，对废气中的 VOCs 物质进行测量，以行业规定的必测 VOCs 单项物质（见附录 B）和其他未规定物质的质量浓度加和得出，其中行业中其他未规定物质以甲苯计。

#### 3.3 非甲烷总烃 non-methane hydrocarbons (NMHC)

采用规定的监测方法，氢火焰离子化检测器有响应的除甲烷外的气态有机化合物的总和，以碳的质量浓度计。

#### 3.4 总挥发性有机物 total volatile organic compounds (TVOC)

采用规定的监测方法，对废气中的单项 VOCs 物质进行测量，加和得到 VOCs 物质的总量，以单项 VOCs 物质的质量浓度之和计。实际工作中，应按预期分析结果，对占总量 90%以上的单项 VOCs 物质进行测量，加和得出。

注：国家相关大气污染物排放标准中规定有 TVOC 指标的，对 TVOC 指标的监测与管理按国家标准规定执行。

#### 3.5 标准状态 standard state

温度为 273.15K，压力为 101325Pa 时的状态，简称“标态”。本标准规定的各项标准值，均以标准状态下的干排气为基准。

#### 3.6 排气筒高度 stack height

自排气筒（或其主体建筑构造）所在的地平面至排气筒出口计的高度，单位为 m。

### 3.7 最高允许排放浓度 maximum allowable emission concentration

排气筒中污染物任何 1h 浓度平均值不得超过的限值，单位为  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 3.8 最高允许排放速率 maximum allowable emission rate

排气筒中污染物任何 1h 质量平均值不得超过的限值，单位为  $\text{kg}/\text{h}$ 。

### 3.9 无组织排放 fugitive emission

大气污染物不经过排气筒的无规则排放，包括开放式作业场所逸散，以及通过缝隙、通风口、敞开门窗和类似开口（孔）的排放等。

### 3.10 密闭 closed/close

污染物不与环境空气接触，或通过密封材料、密封设备与环境空气隔离的状态或作业方式。

### 3.11 密闭空间 closed space

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时，以及依法设立的排气筒、通风口外，门窗及其他开口（孔）部位应随时保持关闭状态。

### 3.12 VOCs 物料 VOCs-containing materials

VOCs 质量占比大于等于 10% 的原辅材料、产品和废料（渣、液），以及有机聚合物原辅材料和废料（渣、液）。

### 3.13 挥发性有机液体 volatile organic liquid

任何能向大气释放 VOCs 的符合下列条件之一的有机液体：

- （1）真实蒸气压大于等于 0.3kPa 的单一组分有机液体；
- （2）混合物中，真实蒸气压大于等于 0.3kPa 的组分总质量占比大于等于 20% 的有机液体。

### 3.14 非甲烷总烃便携监测仪器 NMHC portable monitor instrument

基于氢火焰离子化检测器可在现场快速显示环境空气或废气中 NMHC 浓度的便携监测仪器。

### 3.15 非甲烷总烃连续监测系统 NMHC continuous emission monitoring system (NMHC-CEMS)

连续监测固定污染源废气中非甲烷总烃排放浓度和排放量所需的全部设备，简称 NMHC-CEMS。

### 3.16 泄漏检测值 leakage detection value

采用规定的监测方法，检测仪器探测到的设备与管线组件泄漏点的 VOCs 浓度扣除环境本底值后的净值，以碳的摩尔分数表示。

### 3.17 真实蒸气压 true vapor pressure

有机液体工作（储存）温度下的饱和蒸气压（绝对压力），或者有机混合物液体气化率为零时的蒸气压，又称泡点蒸气压，可根据 GB/T 8017 等相应测定方法换算得到。

注：在常温下工作（储存）的有机液体，其工作（储存）温度按常年的月平均气温最大值计算。

### 3.18 现有企业 existing facility

本标准实施之日前已建成投产或环境影响评价文件已通过审批或备案的工业企业或生产设施。

### 3.19 新建企业 new facility

本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批或备案的新建、改建和扩建的工业建设项目。

## 4 有组织排放控制要求

4.1 新建企业自标准实施之日起，现有企业自 2021 年 4 月 1 日起，执行表 1 规定的污染物排放限值。

表 1 挥发性有机物有组织排放限值

| 行业                  | 工艺设施                                                    |                    | 污染物      | 最高允许排放浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 最高允许排放速率（kg/h） |     |      |      |      |
|---------------------|---------------------------------------------------------|--------------------|----------|----------------------------------|----------------|-----|------|------|------|
|                     |                                                         |                    |          |                                  | 15m            | 20m | 30m  | 40m  | 50m  |
| 石油炼制与<br>石油化学       | 原料准备单元、化学反应单元、<br>产品分离/精制单元、物料回收单<br>元等生产工艺单元           |                    | 苯        | 4                                | 0.2            | 0.3 | 0.8  | 1.2  | 1.4  |
|                     |                                                         |                    | 甲苯       | 15                               | 0.6            | 1.1 | 3.2  | 5.1  | 7.7  |
|                     |                                                         |                    | 二甲苯      | 20                               | 0.8            | 1.4 | 4.3  | 6.8  | 10.2 |
|                     |                                                         |                    | 非甲烷总烃    | 焚烧处理：20<br>非焚烧处理：80              | 2.8            | 3.8 | 12.8 | 21.3 | 34.0 |
|                     |                                                         |                    | TRVOC    | 焚烧处理：20<br>非焚烧处理：80              | 2.8            | 3.8 | 12.8 | 21.3 | 34.0 |
| 医药制造                | 化学反应、生物发酵、分离精制、<br>溶剂回收、制剂加工等                           |                    | 非甲烷总烃    | 40                               | 1.5            | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
|                     |                                                         |                    | TRVOC    | 40                               | 1.5            | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
| 橡胶制品制<br>造          | 轮胎及其他制品企业炼胶、硫化<br>工艺                                    |                    | 非甲烷总烃    | 10                               | 1.0            | 1.7 | 6.0  | 10.2 | 17.0 |
|                     |                                                         |                    | TRVOC    | 10                               | 1.0            | 1.7 | 6.0  | 10.2 | 17.0 |
|                     | 轮胎及其他制品企业胶浆制备、<br>浸浆、胶浆喷涂和涂胶工艺等                         |                    | 甲苯及二甲苯合计 | 15                               | 1.0            | 1.7 | 6.0  | 10.2 | 17.0 |
|                     |                                                         |                    | 非甲烷总烃    | 50                               | 1.3            | 2.1 | 7.4  | 11.7 | 20.2 |
|                     |                                                         |                    | TRVOC    | 80                               | 2.0            | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
|                     |                                                         |                    |          |                                  |                |     |      |      |      |
| 涂料、油墨<br>及胶粘剂制<br>造 | 树脂/乳液生产、原料混配、分散<br>研磨等工艺                                |                    | 苯        | 1                                | 0.2            | 0.3 | 0.9  | 1.2  | 1.5  |
|                     |                                                         |                    | 甲苯与二甲苯合计 | 30                               | 1.0            | 1.7 | 6.0  | 10.2 | 17.0 |
|                     |                                                         |                    | 非甲烷总烃    | 50                               | 1.3            | 2.1 | 7.4  | 11.7 | 20.2 |
|                     |                                                         |                    | TRVOC    | 60                               | 1.5            | 2.6 | 8.9  | 14.0 | 24.2 |
| 塑料制品制<br>造          | 热熔、注塑等工艺                                                |                    | 非甲烷总烃    | 40                               | 1.2            | 2.7 | 9.5  | 15.0 | 25.8 |
|                     |                                                         |                    | TRVOC    | 50                               | 1.5            | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
| 电子工业                | 半导体制造                                                   | 清洗、显影、光<br>刻、刻蚀等工艺 | 苯        | 1                                | 0.2            | 0.3 | 0.9  | 1.2  | 1.5  |
|                     |                                                         |                    | 甲苯与二甲苯合计 | 10                               | 0.5            | 1.7 | 6.0  | 10.2 | 17.0 |
|                     |                                                         |                    | 非甲烷总烃    | 20                               | 0.7            | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
|                     |                                                         |                    | TRVOC    | 20                               | 0.7            | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
|                     | 电子元器件、平<br>板显示器、电真<br>空及光电子器<br>件、电子专用材<br>料、电子终端产<br>品 | 清洗、刻蚀、涂<br>覆、干燥等工艺 | 苯        | 1                                | 0.2            | 0.3 | 0.9  | 1.2  | 1.5  |
|                     |                                                         |                    | 甲苯与二甲苯合计 | 10                               | 0.5            | 1.7 | 6.0  | 10.2 | 17.0 |
|                     |                                                         |                    | 非甲烷总烃    | 20                               | 0.7            | 2.7 | 9.5  | 15.0 | 25.8 |
|                     |                                                         |                    | TRVOC    | 40                               | 1.2            | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |

表 1 （续）

| 行业     | 工艺设施                    | 污染物      | 最高允许排放浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 最高允许排放速率 (kg/h) |     |      |      |      |
|--------|-------------------------|----------|----------------------------------|-----------------|-----|------|------|------|
|        |                         |          |                                  | 15m             | 20m | 30m  | 40m  | 50m  |
| 汽车整车制造 | 溶剂储运以及混合、搅拌、清洗、涂装、烘干等工艺 | 苯        | 1                                | 0.2             | 0.3 | 0.9  | 1.2  | 1.5  |
|        |                         | 甲苯与二甲苯合计 | 20                               | 0.5             | 1.7 | 6.0  | 10.2 | 17.0 |
|        |                         | 非甲烷总烃    | 30                               | 1.1             | 2.6 | 8.9  | 14.0 | 24.2 |
|        |                         | TRVOC    | 40                               | 1.5             | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
| 印刷工业   | 制版、印刷、涂布、印后加工等工艺        | 苯        | 1                                | 0.2             | 0.3 | 0.9  | 1.2  | 1.5  |
|        |                         | 甲苯与二甲苯合计 | 15                               | 0.5             | 1.7 | 6.0  | 10.2 | 17.0 |
|        |                         | 非甲烷总烃    | 30                               | 0.9             | 2.0 | 7.1  | 11.2 | 19.4 |
|        |                         | TRVOC    | 50                               | 1.5             | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
| 家具制造   | 调漆、喷漆、烘干等工艺             | 苯        | 1                                | 0.2             | 0.3 | 0.9  | 1.2  | 1.5  |
|        |                         | 甲苯与二甲苯合计 | 20                               | 0.6             | 1.7 | 6.0  | 10.2 | 17.0 |
|        |                         | 非甲烷总烃    | 30                               | 0.9             | 2.0 | 7.1  | 11.2 | 19.4 |
|        |                         | TRVOC    | 40                               | 1.5             | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
| 表面涂装   | 调漆、喷漆、烘干等工艺             | 苯        | 1                                | 0.2             | 0.3 | 0.9  | 1.2  | 1.5  |
|        |                         | 甲苯与二甲苯合计 | 20                               | 0.6             | 1.7 | 6.0  | 10.2 | 17.0 |
|        |                         | 非甲烷总烃    | 40                               | 1.2             | 2.7 | 8.9  | 15.0 | 25.8 |
|        |                         | TRVOC    | 50                               | 1.5             | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
| 黑色金属冶炼 | 涂层机组                    | 非甲烷总烃    | 50                               | 1.5             | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
|        |                         | TRVOC    | 60                               | 1.8             | 4.1 | 14.3 | 22.4 | 38.8 |
| 其他行业   | --                      | 苯        | 1                                | 0.25            | 0.3 | 0.9  | 1.3  | 1.7  |
|        |                         | 甲苯与二甲苯合计 | 40                               | 1.0             | 2.1 | 6.8  | 11.9 | 18.7 |
|        |                         | 非甲烷总烃    | 50                               | 1.5             | 3.4 | 11.9 | 18.7 | 32.3 |
|        |                         | TRVOC    | 60                               | 1.8             | 4.1 | 14.3 | 22.4 | 38.8 |

4.2 排气筒高度不低于 15m（因安全考虑或有特殊工艺要求的除外），相应排放高度和具体控制要求应根据环境影响评价文件确定。

4.3 企业内部有多根排放含 VOCs 废气的排气筒时，若两根排气筒距离小于其高度之和，应合并视为一根等效排气筒。若有三根以上的近距离排气筒，且均排放 VOCs 废气时，应以前两根的等效排气筒，依次与第三、第四根排气筒取得等效值。等效排气筒的有关参数计算方法见附录 C。

4.4 排气筒高度处于表 1 所列的两个高度之间时，其执行的最高允许排放速率以内插法计算；排气筒高度大于 50m 时，以外推法计算其最高允许排放速率。内插法和外推法计算式见附录 G。

4.5 进入 VOCs 单一燃烧（焚烧、氧化）装置的废气需要补充空气进行燃烧、氧化反应的，排气筒中实测挥发性有机物排放浓度，应按式（1）换算为基准含氧量为 3% 的挥发性有机物基准排放浓度。利用锅炉、工业炉窑、固废焚烧炉焚烧处理有机废气的，烟气基准含氧量按其排放标准规定执行。

$$\rho_{\text{基}} = \frac{21 - O_{\text{基}}}{21 - O_{\text{实}}} \times \rho_{\text{实}} \quad (1)$$

式中： $\rho_{\text{基}}$ ——挥发性有机物基准排放质量浓度，mg/m<sup>3</sup>；

$\rho_{\text{实}}$ ——实测挥发性有机物排放质量浓度， $\text{mg/m}^3$ ；

$O_{\text{基}}$ ——干烟气基准含氧量，%；

$O_{\text{实}}$ ——实测的干烟气含氧量，%。

进入VOCs单一燃烧（焚烧、氧化）装置中废气含氧量可满足自身燃烧、氧化反应需要，不需另外补充空气的（燃烧器需要补充空气助燃的除外），以实测质量浓度作为达标判定依据，但装置出口烟气含氧量不得高于装置进口废气含氧量。

吸附、吸收、冷凝、生物、膜分离等其他VOCs处理设施，以实测质量浓度作为达标判定依据，不得稀释排放。

对于VOCs燃烧（焚烧、氧化）装置排放的废气，还需对排放废气中的二氧化硫、氮氧化物和二噁英（燃烧含氯有机废气的）进行控制，应满足相应排放标准的控制要求。

4.6 当执行不同排放控制要求的挥发性有机物废气合并排气筒排放时，应在废气混合前进行监测，并执行相应的排放控制要求；若可选择的监控位置只能对混合后的废气进行监测，应执行各排放控制要求中最严格的规定。

4.7 废气收集处理系统应与生产工艺设备同步运行，废气收集处理系统发生故障或检修时，对应的生产工艺设备应停止运行，待检修完毕后同步投入使用；生产工艺设备不能停止运行或不能及时停止运行的，应设置废气应急处理设施或采取其他替代措施，废气处理系统进气管路上的应急排口应安装废气流量连续监测装置。

4.8 重点行业（见附录 A.13，石油炼制与石油化学、橡胶制品制造及塑料制品制造行业除外）中涉VOCs排放的排气筒，非甲烷总烃去除效率不应低于80%；对于石油炼制与石油化学行业非甲烷总烃去除效率按照行业相关标准执行；对于橡胶制品制造、塑料制品制造及其他行业，收集废气中非甲烷总烃初始排放速率 $\geq 2\text{kg/h}$ 时，非甲烷总烃去除效率不应低于80%；采用的原辅材料符合国家有关低挥发性有机物含量产品规定的除外。

## 5 无组织排放控制要求

### 5.1 VOCs 物料储存无组织排放控制要求

企业 VOCs 物料储存无组织排放控制要求应符合 GB 37822 及相关工业污染物排放标准的规定。

### 5.2 VOCs 物料转移和输送无组织排放控制要求

企业 VOCs 物料转移和输送无组织排放控制要求应符合 GB 37822 及相关工业污染物排放标准的规定。

### 5.3 工艺过程 VOCs 无组织排放控制要求

企业工艺过程 VOCs 无组织排放控制要求应符合 GB 37822 及相关工业污染物排放标准的规定。

### 5.4 设施与管线组件 VOCs 泄漏控制要求

载有气态 VOCs 物料、液态 VOCs 物料的设备与管线组件，应开展泄漏检测与修复工作，具体要求应符合 GB 37822 及相关工业污染物排放标准的规定。

## 5.5 敞开液面 VOCs 无组织排放控制要求

企业敞开液面 VOCs 无组织排放控制要求应符合 GB 37822 及相关工业污染物排放标准的规定，其中废水储存、处理设施排放的废气除应满足表 1 外，非甲烷总烃初始排放速率 $\geq 2\text{kg/h}$ 的，处理效率应不低于 80%。

## 5.6 无组织监控点 VOCs 排放限值

5.6.1 新建企业自标准实施之日起，现有企业自 2021 年 4 月 1 日起，企业 VOCs 无组织排放监控点浓度执行表 2 规定的限值。

5.6.2 对厂区内 VOCs 无组织排放进行监控时，在厂房门窗或通风口、其他开口（孔）等排放口外 1m，距离地面 1.5m 以上位置处进行监测，企业需设置 VOCs 监测点位标识；特殊情况下，确需在非封闭厂房作业的，应在操作工位下风向 1m，距离地面 1.5m 以上位置处进行监测。

表 2 挥发性有机物无组织排放限值

| 污染物项目 | 排放限值 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) | 限值含义          | 无组织排放监控位置             |
|-------|---------------------------------|---------------|-----------------------|
| 非甲烷总烃 | 2                               | 监控点处 1h 平均浓度值 | 在厂房外设置监控点             |
|       | 4                               | 监控点处任意一次浓度值   |                       |
| 非甲烷总烃 | 6                               | 监控点处 1h 平均浓度值 | 在非封闭厂房作业的，在操作工位旁设置监控点 |
|       | 20                              | 监控点处任意一次浓度值   |                       |

## 6 其他控制要求

### 6.1 废气收集处理系统要求

6.1.1 企业应考虑生产工艺、操作方式、废气性质、处理方法等因素，对 VOCs 废气进行分类收集。

6.1.2 废气收集系统排风罩（集气罩）的设置应符合 GB/T 16758 的规定。采用外部排风罩的，应按 GB/T 16758、AQ/T 4274 规定的方法测量控制风速，测量点应选取在距排风罩开口面最远处的 VOCs 无组织排放位置，控制风速不应低于  $0.3\text{m/s}$ （行业相关规范有具体规定的，按相关规定执行）。

6.1.3 废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行，若处于正压状态，应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测，泄漏检测值不应超过  $500\mu\text{mol/mol}$ ，亦不应有感官可察觉泄漏。泄漏检测频次、修复与记录的要求按照 5.4 规定执行。

6.1.4 除大型工件外，禁止敞开式喷涂、晾（风）干作业，有机废气收集处理后须达到表 1 排放控制要求。

6.1.5 各行业控制 VOCs 排放的生产工艺和管理要求见附录 D。

### 6.2 记录要求

企业应建立台账，记录废气收集系统、VOCs 处理设施的主要运行和维护信息，如运行时间、废气处理量、操作温度、停留时间、吸附剂再生/更换周期和更换量、催化剂更换周期和更换量、吸收液 pH 值等关键运行参数。台账保存期限不少于 3 年。具体记录要求见附录 D。

## 7 污染物监测要求

## 7.1 一般要求

7.1.1 企业应按照有关法律、《环境监测管理办法》和 HJ 819 等规定，建立企业监测制度，制定监测方案，对污染物排放状况开展自行监测，保存原始监测记录，并公布监测结果。

7.1.2 污染源排气筒应按照《环境监测管理办法》规定和技术规范的要求，设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。企业监测点位的设置应满足附录 E 的技术要求。

7.1.3 企业应在污染物处理设施的进、出口均设置采样孔和采样平台。废气合并处理的，应在废气合并后处理设施之前或在各分管上设置采样孔。

7.1.4 对于 VOCs 排放的排气筒非甲烷总烃排放速率大于 2.5kg/h 或风机最大风量大于 60000m<sup>3</sup>/h 时（包括等效排气筒）须配套建设 VOCs 在线监测设备。若多个管路废气合并同一排气筒排放时，各管路风机最大风量和大于 60000m<sup>3</sup>/h 须配套建设 VOCs 在线监测设备。

VOCs 在线监测设备的验收、管理、使用按照生态环境主管部门和计量监督的有关规定执行。VOCs 在线监测设备安装条件根据国家有关规定及本市空气质量改善，由生态环境主管部门适时进行调整。

## 7.2 监测与分析方法

7.2.1 排气筒中 VOCs 的监测采样按 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ 732、HJ 734、附录 F、附录 H、《固定污染源废气中非甲烷总烃排放连续监测技术指南（试行）》规定执行。排气筒中大气污染物任何 1h 平均浓度的监测以连续 1h 采样获取平均值，或在 1h 内以等时间间隔采集 3~4 个样品，样品分别测定取平均值；对于储罐呼吸排气等排放强度周期性波动的污染源，污染物排放监测时段应涵盖其排放强度大的时段。

7.2.2 对于设备与管线组件泄漏、敞开液面逸散的 VOCs 排放，监测采样和测定方法按 HJ 733 的规定执行，采用氢火焰离子化检测仪。对于循环冷却水中总有机碳（TOC），测定方法按 HJ 501 的规定执行。

7.2.3 对于厂区监测，非甲烷总烃任何 1h 平均浓度的监测以连续 1h 采样获取平均值，或在 1h 内以等时间间隔采集 3~4 个样品，样品分别测定取平均值；非甲烷总烃任意一次浓度值的监测，按便携式监测仪器相关规定执行。

7.2.4 测定 VOCs 治理设施的非甲烷总烃去除效率时，须在 VOCs 治理设施进口、出口同时进行采样监测。

7.2.5 挥发性有机物的分析测定应按照表 3 规定的方法执行。

7.2.6 本标准实施后国家发布的污染物监测方法标准，如适用性满足要求，同样适用于本标准相应污染物的测定。

表 3 挥发性有机物测定方法

| 序号 | 污染物项目                      | 标准名称                                         | 标准号     |
|----|----------------------------|----------------------------------------------|---------|
| 1  | 苯、甲苯、二甲苯、单项 VOCs 污染物、TRVOC | 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法          | HJ 734  |
|    |                            | 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法         | 附录 H    |
|    |                            | 固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法 | HJ 1078 |

表 3 （续）

| 序号 | 污染物项目           | 标准名称                                 | 标准号    |
|----|-----------------|--------------------------------------|--------|
| 2  | 非甲烷总烃（1h 平均浓度值） | 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法         | HJ 38  |
|    |                 | 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 |
|    |                 | 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式氢火焰离子化检测器法 | 附录 F   |
| 3  | 非甲烷总烃（任意一次浓度值）  | 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式氢火焰离子化检测器法 | 附录 F   |

## 8 实施与监督

8.1 本标准由天津市各级生态环境主管部门负责监督实施。

8.2 企业是实施排放控制标准的责任主体，应采取必要措施，达到本标准规定的污染物排放控制要求。

8.3 对于有组织排放，采用手工监测、在线监测或便携监测时，按照监测规范要求测得的任意 1h 平均浓度值超过本标准规定的限值，确定为超出本标准限值。

8.4 对于企业厂区内无组织排放，采用手工监测或便携监测时，按照监测规范要求测得的任意 1h 平均浓度值超过本标准规定的限值，确定为超出本标准限值；采用便携监测时，按照监测规范要求测得的任意一次浓度值超过本标准规定的限值，确定为超出本标准限值。

8.5 对于设备与管线组件 VOCs 泄漏控制，如发现下列情况之一，确定为未遵守本标准规定的控制要求：

a) 未按规定开展泄漏检测与修复工作的；

b) 未按规定的频次、时间进行泄漏检测与修复的；

c) 现场随机抽查，在检测不超过 100 个密封点的情况下，发现有 2 个以上（不含）不在修复期内的密封点出现可见泄漏现象或超过泄漏认定浓度的。

8.6 各级生态环境部门在对排污单位进行监督性检查时，可以现场即时采样，监测结果可以作为判定排污行为是否符合排放标准及实施相关环境保护管理措施的依据。

## 附录 A (资料性附录)

### VOCs 行业术语定义及重点行业

#### A.1 石油炼制与石油化学

以石油和(或)天然气为原料,采用物理操作和化学反应相结合的方法,生产各种石油产品和石化产品的加工工业。(国民经济行业代码C251精炼石油产品制造、C2614有机化学原料制造、C265合成材料制造、C282合成纤维制造)

石油炼制是对原油进行常减压蒸馏、催化重整、催化裂化、加氢裂化、延迟焦化和炼厂气加工等操作,生产石油燃料(液化石油气、汽油、煤油、柴油、燃料油等)、润滑油脂、石油溶剂与化工原料、石油蜡、石油沥青、石油焦等的生产过程。

石油化工生产是对石油炼制过程提供的原料油和气(如乙烯、丙烷)进行裂解及后续化学加工,生产以三烯(乙烯、丙烯、丁二烯)、三苯(苯、甲苯、二甲苯)为代表的石化基本原料、各种有机化学品、合成树脂、合成橡胶、合成纤维等的生产过程。

#### A.2 医药制造

原料经物理变化或化学变化后成为医药类产品的生产活动,医药类产品包含化学药品原料药、化学药品制剂、中药饮片、中成药、兽用药品、生物药品等。(国民经济行业代码 C27 医药制造业)

#### A.3 橡胶制品制造

以天然及合成橡胶为原料生产各种橡胶制品的活动,还包括利用废橡胶再生产橡胶制品的活动;不包括橡胶鞋制造。(国民经济行业代码C291橡胶制品业)

#### A.4 涂料、油墨及胶粘剂制造

涂料制造指在天然树脂或合成树脂中加入颜料、溶剂和辅助材料,经加工后制成的覆盖材料的生产活动;油墨制造指由颜料、联接料(植物油、矿物油、树脂、溶剂)和填充料经过混合、研磨调制而成,用于印刷的有色胶浆状物质,以及用于计算机打印、复印机用墨等的生产活动;胶粘剂制造指以粘料为主剂,配合各种固化剂、增塑剂、填料、溶剂、防腐剂、稳定剂和偶联剂等助剂制备胶粘剂(也称粘合剂)的生产活动。(国民经济行业代码 C264 涂料、油墨、颜料及类似产品制造业、C2667 动物胶制造、C2669 其他专用化学产品制造)

#### A.5 塑料制品制造

以合成树脂(高分子化合物)为主要原料,经采用挤塑、注塑、吹塑、压延、层压等工艺加工成型的各种制品的生产,以及利用回收的废旧塑料加工再生产塑料制品的活动;不包括塑料鞋制造。(国民经济行业代码 C292 塑料制品业)

#### A.6 电子工业

包括半导体分立器件(晶体二极管、三极管等)和集成电路的制造及封装测试,以及电子元器件(电容、电阻等)制造、印刷电路板制造、LCD/CRT显示器制造、电子终端产品装配、光碟片制造等。(国民经济行业代码C39计算机、通信和其他电子设备制造业)

#### A.7 汽车整车制造

包括汽柴油车整车制造和新能源车整车制造，其中汽柴油车整车制造指由传统燃料动力装置驱动，具有四个以上车轮的非轨道、无架线的车辆，并主要用于载送人员和（或）货物，牵引输送人员和（或）货物的车辆制造；新能源车整车制造指采用新型动力系统，完全或主要依靠新型能源驱动的汽车，包括插电式混合动力（含增程式）汽车、纯电动汽车和燃料电池电动汽车等。（国民经济行业代码C361汽车整车制造）

#### A.8 印刷工业

使用印版或以其他方式将原稿上的图文信息转移到承印物上的生产过程，包括出版物印刷、包装装潢印刷、其他印刷品印刷和排版、制版、印后加工四大类。（国民经济行业代码 C231 印刷业）

#### A.9 家具制造

用木材、金属、塑料、竹、藤等材料制作的，具有坐卧、凭倚、储藏、间隔等功能，可用于住宅、旅馆、办公室、学校、餐馆、医院、剧场、公园、船舰、飞机、机动车等任何场所的各种家具的制造。（国民经济行业代码C21家具制造业）

#### A.10 表面涂装

为保护或装饰加工对象，在加工对象表面覆以涂料膜层的过程。除汽车整车制造、家具制造行业外涉表面涂装工序的行业。（国民经济行业代码C24文教、工美、体育和娱乐用品制造业、C33金属制品业、C34通用设备制造业、C35专用设备制造业、C36汽车制造业（C361汽车整车制造除外）、C37铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造业、C38电气机械和器材制造业、C40仪器仪表制造业、C43金属制品、机械和设备修理业、C8111汽车修理与维护）

#### A.11 黑色金属冶炼

炼铁是指利用高炉法、直接还原法、熔融还原法等，将铁从矿石等含铁化合物中还原出来的生产过程；炼钢是指利用不同来源的氧（如空气、氧气）来氧化炉料（主要是生铁）所含杂质的金属提纯过程。（国民经济行业代码 C31 黑色金属冶炼和压延加工业）

#### A.12 其他行业

除以上行业外其他排放大气挥发性有机物的工业行业。

#### A.13 重点行业

重点行业包括上述内容的石油炼制与石油化学、医药制造、橡胶制品制造、涂料、油墨与胶粘剂制造、塑料制品制造、汽车整车制造、印刷工业、家具制造、表面涂装、农药制造行业。

附 录 B  
(规范性附录)

各行业受控工艺设施和单项必测 VOCs 物质

各行业受控工艺设施和单项必测 VOCs 物质项目见表 B.1

表 B.1 各行业受控工艺设施和单项必测 VOCs 物质

| 行业名称        | 受控工艺设施                                | 单项必测污染物                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 石油炼制与石油化学   | 原料准备单元、化学反应单元、产品分离/精制单元、物料回收单元等生产工艺单元 | 正丁醇、3-甲基戊烷、丙酮、丁酮、苯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、乙苯、甲基环己烷、苯乙烯、正己烷、环己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,1-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、六氯丁二烯、氯苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、正十一烷、正癸烷、正壬烷、正十二烷、二硫化碳、一氯甲烷、1,2-二溴乙烷、丙烯醛、3-氯丙烯、顺式-1,3-二氯丙烯、反式-1,3-二氯丙烯、乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、乙腈、四氢呋喃、2-甲基戊烷、戊烷、乙醇、2-甲基丁烷、乙烯*、丙烯*、乙醛*、丙烷*、异丁烷*、1-丁烯*、丁烷*、顺式-2-丁烯*、反式-2-丁烯*、1,3-丁二烯* |
| 医药制造        | 化学反应、生物发酵、分离精制、溶剂回收、制剂加工等工艺           | 三氯甲烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、正庚烷、丙酮、异丙醇、乙腈、四氯化碳、甲苯、1,1-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯乙烷、正丁醇、乙酸丁酯、苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、乙苯、甲基异丁基酮、三氯乙烯、环己烷、四氢呋喃、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙炔、甲基环己烷、正十一烷、正癸烷、正壬烷、正十二烷、一氯甲烷、丁酮、正己烷、四氯乙烯、苄基氯、乙醇、丙烯*、乙醛*、甲醛*、1,3-丁二烯*                                                                                                                |
| 橡胶制品制造      | 胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂、涂胶、炼胶、硫化等工艺              | 正己烷、正庚烷、甲基异丁基酮、甲基环己烷、3-甲基己烷、2-甲基己烷、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、苯、乙苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙烯、正十一烷、正癸烷、正壬烷、正十二烷、二硫化碳、甲硫醇、甲硫醚、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、1,3-丁二烯*                                                                                                                                                                                          |
| 涂料、油墨及胶粘剂制造 | 树脂/乳液生产、原料混配、分散研磨等工艺                  | 甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、三氯甲烷、丙酮、异丙醇、间/对二甲苯、邻二甲苯、乙苯、2-庚酮、乙酸仲丁酯、正庚烷、苯乙烯、正丁醇、二氯甲烷、环己烷、1,2-二氯乙烷、甲基异丁基酮、苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、正十一烷、正癸烷、甲基环己烷、正壬烷、正十二烷、异丙苯、乙醇、2-乙基甲苯、3-乙基甲苯、4-乙基甲苯、丁酮、正己烷、三氯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、1,3-丁二烯*                                                                                                                                |
| 塑料制品制造      | 热熔、注塑等工艺                              | 正十一烷、丙酮、丁酮、苯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、乙苯、苯乙烯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、异丙醇、二氯甲烷、氯苯、四氢呋喃、1,1-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、正癸烷、甲基环己烷、正壬烷、正十二烷、二甲基甲酰胺*、1,3-丁二烯*                                                                                                                                                                                    |
| 电子工业        | 清洗、显影、刻蚀、光刻、涂覆和干燥等工艺                  | 甲苯、乙酸乙酯、甲基环己烷、苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、乙苯、异丙醇、丙酮、三氯乙烯、丁酮、正丁醇、乙酸丁酯、1,2-二氯乙烷、正己烷、正戊烷、甲基环戊烷、正庚烷、2-甲基庚烷、二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、苯乙烯、正十一烷、正癸烷、正壬烷、正十二烷、甲醇*、甲醛*、1,3-丁二烯*                                                                                                                                  |

| 行业名称   | 受控工艺设施                  | 单项必测污染物                                                                                                                                                                                                                                     |
|--------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 汽车整车制造 | 溶剂储运以及混合、搅拌、清洗、涂装、烘干等工艺 | 异丙醇、乙酸丁酯、间/对二甲苯、邻二甲苯、正丁醇、异丁醇、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、四氯乙烯、正庚烷、丙酮、正己烷、二氯甲烷、丁酮、苯、甲苯、乙苯、三氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯乙烯、正十一烷、正癸烷、甲基环己烷、正壬烷、正十二烷、乙酸乙酯、乙二醇甲醚、一氯甲烷、1,3-丁二烯*                                                        |
| 印刷工业   | 制版、印刷、涂布、印后加工等工艺        | 异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、甲基异丁基酮、甲基环己烷、乙酸正丙酯、正庚烷、三氯甲烷、丁酮、丙酮、正丁醇、苯乙烯、正十一烷、乙苯、正癸烷、正壬烷、正十二烷、乙醇、二氯甲烷、环己烷、乙二醇甲醚、甲醇*、乙酸*、1,3-丁二烯*                                                                              |
| 家具制造   | 调漆、喷漆、烘干等工艺             | 丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、乙苯、2-庚酮、乙酸仲丁酯、异丁醇、正丁醇、苯、环己烷、正己烷、丁酮、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙烯、正十一烷、正癸烷、甲基环己烷、正壬烷、正十二烷、甲基异丁基酮、三氯乙烯、异丙苯、乙二醇甲醚、环己酮、甲醛*、1,3-丁二烯*                  |
| 表面涂装   | 调漆、喷漆、烘干等工艺             | 间/对二甲苯、邻二甲苯、乙苯、异丁醇、正丁醇、苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、甲基异丁基酮、乙酸仲丁酯、苯乙烯、苯甲醛、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、环己烷、丙酮、异丙醇、丁酮、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、四氯乙烯、三氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、正十一烷、正癸烷、甲基环己烷、正壬烷、正十二烷、乙醇、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇甲醚、乙酸乙烯酯、异丙苯、甲基丙烯酸甲酯、一氯甲烷、乙二醇单丁醚、环己酮、1,3-丁二烯* |
| 黑色金属冶炼 | 涂层机组                    | 2-甲基丁烷、苯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、乙苯、苯乙烯、正十一烷、正癸烷、甲基环己烷、正壬烷、正十二烷、1,3-丁二烯*                                                                                                                                               |
| 其他行业   | --                      | 苯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、乙苯、苯乙烯、正十一烷、正癸烷、甲基环己烷、正壬烷、正十二烷、1,3-丁二烯*                                                                                                                                                      |

注：\* 待污染物监测方法标准发布后实施。

附 录 C  
(规范性附录)  
等效排气筒有关参数计算方法

C.1 当排气筒 1 和排气筒 2 均排放 VOCs 废气，其距离小于该两根排气筒的高度之和时，应以一根等效排气筒代表该两根排气筒。

C.2 等效排气筒高度只能用于计算等效排气筒排放速率执行标准，不能作为模型运算、类比分析等衍生性工作的依据，等效排气筒的有关参数计算方法如下。

C.2.1 等效排气筒污染物排放速率按公式 (C1) 计算：

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (C1)$$

式中：Q——等效排气筒的污染物排放速率，kg/h；

$Q_1$ ， $Q_2$ ——排气筒 1 和排气筒 2 的污染物排放速率，kg/h。

C.2.2 等效排气筒高度按公式 (C2) 计算：

$$h = \sqrt{0.5(h_1^2 + h_2^2)} \quad (C2)$$

式中：h——等效排气筒高度，m；

$h_1$ ， $h_2$ ——排气筒 1 和排气筒 2 的高度，m。

C.2.3 等效排气筒的位置

等效排气筒的位置，应位于排气筒 1 和排气筒 2 的连线上，若以排气筒 1 为原点，则等效排气筒距原点的距离按公式 (C3) 计算：

$$x = a(Q - Q_1)/Q = aQ_2/Q \quad (C3)$$

式中：x——等效排气筒距排气筒 1 的距离，m；

a——排气筒 1 至排气筒 2 的距离，m；

Q、 $Q_1$ 、 $Q_2$ ——同 C.2.1。

## 附 录 D

### （规范性附录）

#### 控制 VOCs 排放的生产工艺和管理要求

D.1 VOCs 工业行业划分为石油炼制与石油化学等含 VOCs 原料的生产行业，医药制造、涂料、油墨及胶粘剂制造等以 VOCs 为原料的生产行业，印刷、电子工业、汽车整车制造、家具制造以及表面涂装等使用含 VOCs 产品的行业。

#### D.2 源头控制

D.2.1 在石油炼制与石油化学工业，鼓励采用先进的清洁生产技术，提高原油等生产原料的转化和利用效率。

D.2.2 医药制造、涂料、油墨及胶粘剂制造等以 VOCs 为原料的生产行业。

D.2.2.1 鼓励扩大符合环境标志产品技术要求的水基型、无有机溶剂型、低有机溶剂型、低毒、低挥发的涂料、油墨及胶粘剂的生产和使用。

D.2.2.2 生产过程中应采用密闭一体化生产技术，以减少无组织排放，并对生产过程中产生的废气分类收集、有效处理。

D.2.3 印刷工业、电子工业、汽车整车制造、家具制造、表面涂装等含 VOCs 产品的使用，应执行 GB 18581、GB 18582、GB 24409、GB 30981、GB 33372、GB 38507、GB 38508 和 GB 38597 等相应标准限值要求。

D.2.3.1 鼓励使用通过环境标志产品认证的环保型涂料、油墨、胶粘剂和清洗剂。

D.2.3.2 根据涂装工艺的不同，鼓励使用水性涂料、高固体分涂料、粉末涂料、紫外光固化（UV）涂料等环保型涂料，限制使用溶剂型涂料，涂料应满足 GB/T 38597 相关规定；推广采用静电喷涂、淋涂、辊涂、浸涂等效率较高的涂装工艺。

D.2.3.3 在印刷工业，鼓励使用植物油基油墨、辐射固化油墨、低（无）醇润版液等低（无）VOCs 含量原辅材料和无水印刷、橡皮布自动清洗等技术。

D.2.3.4 鼓励在人造板、制鞋、皮革制品、包装材料等粘合过程中使用水基型、热熔型等环保型胶粘剂，在复合膜的生产中推广无溶剂复合及共挤出复合技术。

D.2.3.5 含 VOCs 的原辅材料应储存在密封容器内。

D.2.3.6 清洗过程中产生的废溶剂须密闭收集，有回收价值的废溶剂经处理后回用，其他废溶剂应妥善处置。

#### D.3 末端治理与综合利用

D.3.1 在工业生产过程中鼓励 VOCs 的回收利用，并优先鼓励在生产系统内回用。

D.3.2 企业新建治污设施或对现有治污设施实施改造，应依据排放废气的浓度、组分、风量，温度、湿度、压力，以及生产工况等，合理选择治理技术。

D.3.2.1 低浓度、大风量废气，宜采用沸石转轮吸附、活性炭吸附、减风增浓等浓缩技术，提高 VOCs 浓度后净化处理；高浓度废气，优先进行溶剂回收，难以回收的，宜采用高温焚烧、催化燃烧等技术。

D.3.2.2 油气（溶剂）回收宜采用冷凝+吸附、吸附+吸收、膜分离+吸附等技术。

D.3.2.3 低温等离子、光催化、光氧化技术主要适用于恶臭异味等治理；生物法主要适用于低浓度 VOCs 废气治理和恶臭异味治理。

D.3.2.4 非水溶性的 VOCs 废气禁止采用水或水溶液喷淋吸收处理。

D.3.3 严格控制 VOCs 处理过程中产生的二次污染，对于催化燃烧和热力焚烧过程中产生的含硫、氮、

氯等元素的废气，以及吸附、吸收、冷凝、生物等治理过程中所产生的含有机物废水，应处理至满足标准限值要求后排放。

D.3.4 对于不能再生的过滤材料、吸附剂及催化剂等净化材料，应按照国家固体废物管理的相关规定处理处置。

D.3.5 废弃的容器在移交回收机构前必须密封保存。

#### D.4 VOCs 污染控制的记录要求

D.4.1 所有含 VOCs 的物料需建立完整的购买、使用记录，记录中必须包含物料的名称、VOCs 含量、物料进出量、计量单位、作业时间以及记录人等。

D.4.2 每月应记录含 VOCs 物料的使用量(如有机溶剂或其他输入生产工艺原材料中 VOCs 的量)、VOCs 排放量(随废溶剂、废弃物、废水或其他方式输出生产工艺的量)、污染控制设备处理效率、排放监测等数据。

D.4.3 酸碱洗涤吸收装置，应记录保养维护事项，并每日记录各洗涤槽洗涤循环水量、pH 值等。

D.4.4 清水洗涤吸收装置，应记录保养维护事项，并每日记录各洗涤槽洗涤循环水量及废水排放流量等。

D.4.5 冷凝装置，应每月记录冷凝液量，每日记录气体出口温度、冷凝剂出口温度等。

D.4.6 吸附装置，应记录吸附剂种类、更换/再生周期、更换量、更换情况、废吸附剂储存及处置情况，并每日记录操作温度等，对活性炭吸附装置还应记录活性炭填充率及更换频次。

D.4.7 生物处理设施，应记录保养维护事项，以确保该设施的状态适合生物生长代谢，并每日记录处理气体风量、进口温度及出口相对湿度等。

D.4.8 热力燃烧装置，应每日记录燃烧温度等。

D.4.9 催化燃烧装置，应记录催化剂种类、催化剂床更换日期，并每日记录催化剂床进、出口气体温度和停留时间，电或天然气消耗量等。

D.4.10 其他污染控制设备，应记录保养维护事项，并每日记录主要操作参数。

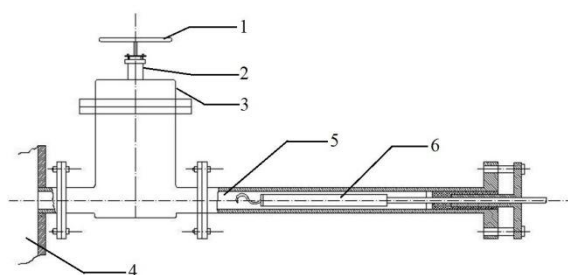
D.4.11 记录应至少保存三年。

**附 录 E**  
**(规范性附录)**  
**固定污染源废气排放监测点位设置技术要求**

### E.1 监测孔要求

E.1.1 监测孔应设置在规则的圆形或矩形烟道上，应便于测试人员开展监测工作，应避免对测试人员操作有危险的场所。

E.1.2 对于输送高温或有毒有害气体的烟道，监测孔应开在烟道的负压段；若负压段下满足不了开孔需求，对正压下输送高温和有毒气体的烟道，应安装带有闸板阀的密封监测孔（见图E.1）。



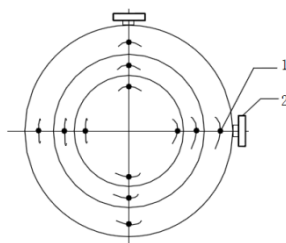
1-闸板阀手轮； 2-闸板阀阀杆； 3-闸板阀阀体； 4-烟道； 5-监测孔管； 6-采样枪

**图E.1 带有闸板阀的密封采样孔**

E.1.3 对于气态污染物，监测孔优先设置在垂直管段，应避免烟道弯头和断面急剧变化的部位，设置在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于4倍直径（当量直径）和距上述部件上游方向不小于2倍直径（当量直径）处。对矩形烟道，其当量直径 $D=2AB/(A+B)$ ，式中A、B为边长。监测断面的气流速度应在5m/s以上。

E.1.4 在选定的监测断面上开设监测孔，监测孔的内径应 $\geq 80\text{mm}$ 。监测孔在不使用时应用盖板或管帽封闭，使用时应易打开。

E.1.5 烟道直径 $\leq 1\text{m}$ 的圆形烟道，设置一个监测孔；烟道直径大于1m不大于4m的圆形烟道，设置相互垂直的两个监测孔；烟道直径 $> 4\text{m}$ 的圆形烟道，设置相互垂直的4个监测孔（图E.2）。



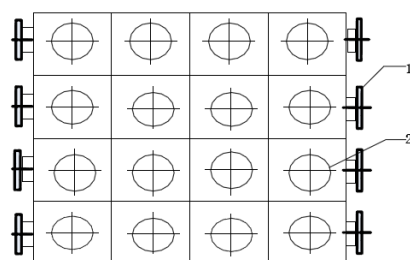
1-测点； 2-监测孔

**图E.2 圆形断面测点与监测孔示意图**

E.1.6 矩形烟道根据监测断面面积划分，由测点数确定监测孔数（见表E.1），监测孔应设置在侧面烟道等面积小块中心线上（图E.3）。当截面宽度 $\geq 4\text{m}$ 时，应在烟道两侧开设监测孔。

表E.1 矩形烟道的分块和测点数

| 烟道断面积 (m <sup>2</sup> ) | 等面积小块长边长度 (m) | 测点总数  |
|-------------------------|---------------|-------|
| <0.1                    | <0.32         | 1     |
| 0.1-0.5                 | <0.35         | 1~4   |
| 0.5-1.0                 | <0.50         | 4~6   |
| 1.0-4.0                 | <0.67         | 6~9   |
| 4.0-9.0                 | <0.75         | 9~16  |
| >9.0                    | ≤1.0          | 16~20 |



1-测点；2-监测孔

图E.3 矩形断面测点与监测孔示意图

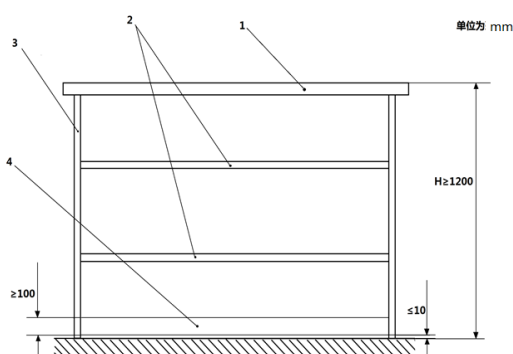
## E.2 监测平台要求

### E.2.1 防护要求

E.2.1.1 距离坠落基准面0.5m以上的监测平台及通道的所有敞开边缘应设置防护栏杆（见图E.4），其中监测平台的防护栏杆应带踢脚板。

E.2.1.2 护栏的高度应不低于1.2m，其设计载荷及制造安装应符合GB 4053.3要求。

E.2.1.3 护栏的踢脚板应采用不小于100mm×2mm的钢板制造，其顶部在平台面之上高度应不小于100mm，底部距平台面应不大于10mm。



1-扶手(顶部栏杆)；2-中间栏杆；3-立柱；4-踢脚板；H-栏杆高度

图E.4 防护栏杆示意图

### E.2.2 结构要求

E.2.2.1 监测平台应在监测孔的正下方1.2~1.3m处，应永久、安全、便于采样及测试。

E.2.2.2 监测平台周围空间应保证人员及采样枪正常方便操作。

E.2.2.3 监测平台可操作面积不小于 $2\text{m}^2$ ，平台长度和宽度应不小于 $1.2\text{m}$ ，且不小于监测断面直径或当量直径的 $1/3$ ，通往监测平台的通道宽度应不小于 $0.9\text{m}$ 。

E.2.2.4 监测平台地面应采用厚度不小于 $4\text{mm}$ 的花纹钢板或钢板网（孔径小于 $10\text{mm}\times 20\text{mm}$ ），监测平台及通道的载荷应不小于 $3\text{kN/m}^2$ 。

E.2.2.5 监测平台及通道的制造安装应符合 GB 4053.3要求。

### E.2.3 其他要求

E.2.3.1 监测平台应设置一个低压配电箱，内设漏电保护器、不少于2个 $16\text{A}$ 插座及2个 $10\text{A}$ 插座，保证监测设备所需电力。

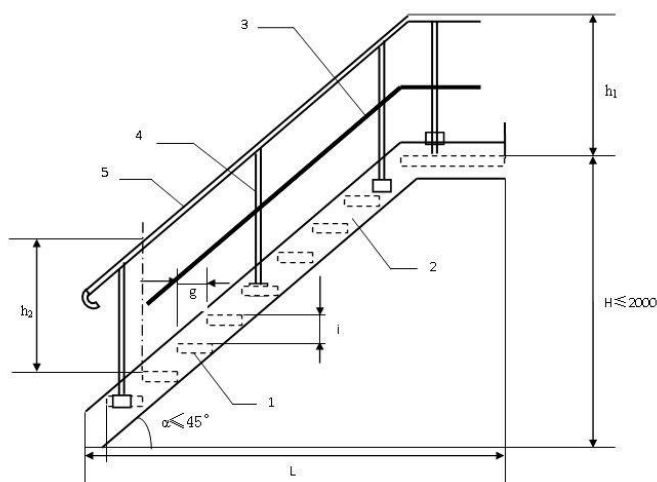
E.2.3.2 监测平台附近有造成人体机械伤害、灼烫、腐蚀、触电等危险源的，应在平台相应位置设置防护装置。监测平台上方有坠落物体隐患时，应在监测平台上方 $3\text{m}$ 高处设置防护装置。防护装置的设计与制造应符合GB/T 8196要求。

E.2.3.3 排放剧毒、致癌物及对人体有严重危害物质的监测点位应储备相应安全防护装备。

### E.3 监测爬梯要求

E.3.1 监测平台与地面之间应保障安全通行，应设置安全方式直达监测平台。设置固定式钢梯或转梯到达监测平台，应符合GB 4053.1~2要求。

E.3.2 监测平台与坠落基准面之间距离超过 $2\text{m}$ 时，不应使用直爬梯通往监测平台，应安装固定式钢斜梯、转梯或电梯到达监测平台。梯子宽度不小于 $0.9\text{m}$ ，梯子倾角不超过 $45^\circ$ 。每段斜梯或转梯的最大垂直高度不超过 $5\text{m}$ ，否则应设置缓冲平台，缓冲平台的技术要求同监测平台（见图E.5）。



1-踏板；2-梯梁；3-中间栏杆；4-立柱；5-扶手；H-梯高；L-梯跨；  
h1-栏杆高；h2-扶手高； $\alpha$ -梯子倾角；r-踏步高；g-踏步宽

图E.5 固定式钢斜梯示意图

E.3.3 监测平台位于坠落基准面 $20\text{m}$ 以上时，应设计并安装电梯到达监测平台。否则，应设置用于装载设备的电动升降梯，升降梯不得用于承载人。

### E.4 监测点位标志牌

E.4.1 固定污染源监测点位应设置监测点位标志牌，标志牌分为提示性标志牌和警告性标志牌两种。标志牌应涵盖监测点位基本信息。提示性标志牌用于向人们提供某种环境信息，警告性标志牌用于提醒人们注意污染物排放可能会造成危害。

- E.4.2 监测点位标志牌的技术规格、信息内容以及点位编号应遵照相关文件规定。
- E.4.3 一般性污染物监测点设置提示性标志牌。排放剧毒、致癌物及对人体有严重危害物质的监测点设置警告性标志牌。
- E.4.4 标志牌设置在距污染物监测点较近且醒目处，并能长久保留。
- E.4.5 排污单位可根据监测点位情况，设置立式或平面固定式标志牌。

## E.5 监测点位管理

- E.5.1 排污单位应建立监测点位档案，档案内容除应包括对监测点位的管理记录，包括对标志牌的标志是否清晰完整，监测平台、监测爬梯、监测孔、自动监测系统是否能正常使用，排气筒有无漏风、破损现象等方面的检查记录。
- E.5.2 监测点位的有关建筑物及相关设施属环境保护设施的组成部分，排污单位应制定相应的管理办法和规章制度，选派专职人员对监测点位进行管理，并保存相关管理记录，配合监测人员开展监测工作。
- E.5.3 监测点位信息变化时，排污单位应及时更换标志牌相应内容。
- E.5.4 检验检测机构出具的检验检测报告时，需给出监测点位照片并标注清楚。

## 附录 F (规范性附录)

### 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式氢火焰离子化检测器法

#### F.1 适用范围

本附录规定了测定固定污染源废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的便携式氢火焰离子化检测器法。

本附录适用于固定污染源有组织排放和无组织排放废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的现场测定。

本附录中使用便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器测定总烃、甲烷的方法检出限为  $0.14\text{mg/m}^3$ ，测定下限为  $0.56\text{mg/m}^3$ ，测定非甲烷总烃的方法检出限为  $0.10\text{mg/m}^3$ ，测定下限为  $0.40\text{mg/m}^3$ ；使用便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器测定总烃、甲烷的方法检出限为  $0.75\text{mg/m}^3$ ，测定下限为  $3.00\text{mg/m}^3$ ，测定非甲烷总烃的方法检出限为  $0.56\text{mg/m}^3$ ，测定下限为  $2.24\text{mg/m}^3$ 。

#### F.2 原理

氢火焰离子化检测器（以下简称 FID），是一种使用氢气为燃烧气的高灵敏度通用型检测器，以有机化合物含量和其在高压电场下经高温燃烧产生的离子流与之间的比例关系为依据，对有机化合物进行定量分析。气体样品通过 FID 分别测定总烃和甲烷的含量，两者之差即为非甲烷总烃的含量（除非另有说明，结果以碳计）。

#### F.3 术语和定义

##### F.3.1 示值误差 calibration error

标准气体直接导入分析仪的测量结果与标准气体浓度值之间的绝对误差或与校准量程的百分比。

##### F.3.2 系统偏差 system bias

标准气体直接导入仪器主机进气口（直接测定模式）得到的测定结果与标准气体由采样管导入仪器（系统测定模式）得到的测量结果之间的绝对误差或与校准量程的百分比。

#### F.4 干扰和消除

F.4.1 废气中的颗粒物可通过采样管滤尘装置消除或减少。

F.4.2 以除烃空气测定氧的空白值，在测量时通过自动扣除氧峰的干扰。

#### F.5 试剂和材料

##### F.5.1 零气

氮气：纯度  $\geq 99.999\%$ 。

除烃空气：总烃含量  $\leq 0.4\text{mg/m}^3$ 。

##### F.5.2 标准气体

甲烷标准气体：有证环境标准气体，平衡气为氮气或除烃空气。

##### F.5.3 氢气

纯度  $\geq 99.999\%$ 。

##### F.5.4 空气

F.5.5 气袋用于气袋法校准仪器和废气采集。气袋材质为符合 HJ 732 要求的聚四氟乙烯、共聚偏氟乙烯等材质，容积不小于 2L。

## F.6 仪器和设备

### F.6.1 仪器整体结构组成

#### F.6.1.1 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法仪器

主要包括样品采集和传输单元、样品分离单元、分析单元、数据采集和处理单元等。

##### F.6.1.1.1 样品采集和传输单元

主要包括采样探头、样品传输管线、流量控制设备和采样泵等。样品采集部件必须具备加热、保温和过滤功能，加热温度一般不低于 120℃，实际温度值应能够在仪器中显示。采样管内衬及导气管线为惰性材料。样品采集部件还应具备颗粒物过滤功能，过滤器滤料的材质应不吸附和与气态污染物发生反应。采样泵应具备克服烟道负压的足够抽气能力，仪器应保障采样流量准确可靠、相对稳定。

##### F.6.1.1.2 样品分离单元

主要包括样品过滤部件和色谱分离部件等。该部件单元的材料和安装应不影响仪器测量，配备甲烷和总烃色谱柱。

##### F.6.1.1.3 分析单元

分析仪器须具有实时自动检测当前火焰状态，或周期性自动检测火焰状态的功能；须具有通过自动火焰检测功能检测到火焰熄灭故障状态后，自动/手动点火、仪器恢复正常运行功能。分析仪器及其配套装置须具有数据文件自动记录与存储、历史数据查询、再处理等功能。

##### F.6.1.1.4 数据采集和处理单元

仪器应可以显示、存储、输出监测数据和报表。

#### F.6.1.2 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法仪器

主要包括样品采集和传输单元、预处理单元、分析单元、数据采集和处理单元等。

##### F.6.1.2.1 样品采集和传输单元同 F.6.1.1.1。

F.6.1.2.2 预处理单元：主要包括样品过滤部件和高温催化部件等。预处理设备的材质应使用不吸附和与气态污染物发生反应的材料，催化氧化效率 $\geq 95\%$ 。

##### F.6.1.2.3 分析单元同 F.6.1.1.3。

##### F.6.1.2.4 数据采集和处理单元同 F.6.1.1.4。

### F.6.2 仪器性能指标

#### F.6.2.1 仪器分析周期

仪器分析周期 $\leq 2\text{min}$ 。

#### F.6.2.2 示值误差

示值误差绝对值 $\leq 10\%$ （以碳计）。

#### F.6.2.3 系统偏差

系统偏差绝对值 $\leq 10\%$ （以碳计）。

#### F.6.2.4 转化效率

使用催化氧化装置把除甲烷外的气态有机化合物氧化掉的效率 $\geq 95\%$ 。

注：转化效率检验参照 HJ 1012 相关要求。

## F.7 分析步骤

### F.7.1 仪器校准

#### F.7.1.1 零点校准

开始测试前，通入零气，校准仪器零点。

#### F.7.1.2 标准气体校准

将甲烷标准气体通入仪器进行测定，若示值误差符合 F.6.2.2 的要求，仪器可用；否则需进行标准气体校准，校准方法：将标准气体通入仪器，待示值稳定后按照仪器使用说明书中的规定进行校准，并保存校准数据。校准完毕后再次通入标准气体，示值误差满足 F.6.2.2 的要求后方可开展监测。

## F.7.2 样品的测定

### F.7.2.1 有组织排放废气直接测定

1h 平均浓度值按照 GB/T 16157 的要求设置采样位置和采样点位，排放时间大于 1h 的，以连续 1h 测试的平均值或在 1h 内等时间间隔测试 3-4 次的平均值作为测试结果；如排放为间歇性排放，排放时间小于 1h 的，以排放时段内连续测试的平均值或等时间间隔测试 2-4 次的平均值作为测试结果。

### F.7.2.2 无组织排放废气直接测定

按照 HJ/T 55 的要求设置采样点位。在厂房门窗或通风口等排放口外 1m，距离地面 1.5m 以上位置进行监测；特殊情况下，确需在非封闭厂房作业的，在操作工位下风向 1m，距离地面 1.5m 以上位置处进行监测。参照 F.7.2.1 规定对无组织排放废气浓度进行直接测定。

### F.7.2.3 气袋采样法现场测定

对于不适宜使用便携式 FID 检测仪器直接测定的固定污染源废气，可按照 HJ 732 规定用气袋采集样品。

在采样前抽取样气清洗气袋 2 次~3 次再采集样品，样品采集后避光保存，置于样品加热箱加热至不低于 120℃，且高于烟气温度 20℃ 以上，于就近的安全场所连接便携式 FID 检测仪进行现场测试。

## F.7.3 仪器性能再验证

测量结束，用除烃空气清洗测定仪器，待仪器示值稳定后，需通入零气及标准气体再次进行仪器性能测试，若示值误差和系统偏差不符合 F.6.2.2 和 F.6.2.3 的要求，则废气现场测试结果不可用，需对仪器重新进行校准测试。

## F.8 结果计算和表示

### F.8.1 结果计算

总烃、甲烷和非甲烷总烃的浓度结果，以标准状态下废气的质量浓度表示，总烃和甲烷测定结果以甲烷计，非甲烷总烃测定结果以碳计。

### F.8.2 结果表示

测定结果的小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

## F.9 质量保证与质量控制

F.9.1 仪器应按期送国家授权的计量部门进行检定/校准。

F.9.2 仪器的各组成部分应连接牢固，测定前后应检查气密性。

F.9.3 测试过程应在全气路加热环境下进行，保证样品在仪器管路中无冷凝。

F.9.4 每次测定前后应按要求测定零气和甲烷标准气体，计算测定的示值误差，并检查仪器的系统偏差，要求符合 F.6.2.2 和 F.6.2.3 的要求；若不符合要求，重新对仪器进行校准，并配置校准曲线。

F.9.5 每月至少进行一次测定前后的零点漂移和标准气体检查，示值误差应符合 F.6.2.2 的要求。否则，应及时对仪器进行校准维护。

F.9.6 应选择抗负压能力大于排气筒负压的仪器，避免仪器采样流量减少，导致测试结果偏低或无法测出。

F.9.7 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法仪器应显示当前催化氧化单元催化效率，当催化效率低

于 95%时，则需更换催化剂。

F.9.8 气袋法采集样品前，应抽取 10%的气袋进行空白检验，空白分析结果应小于方法检出限。

#### F.10 注意事项

F.10.1 测定前应检查输气管路并及时清洁颗粒物过滤装置，防止堵塞气路，必要时更换滤料。

F.10.2 测定前应检查采样管加热装置是否正常工作。

F.10.3 测定仪应在其规定的环境温度、环境湿度等条件下工作。

F.10.4 污染源排放烟囱或烟道应设置有易于到达的测试平台，有足够的工作空间，安全且便于操作。

F.10.5 测试平台设置在高空时，应有通往平台的折梯、旋梯或升降梯。

F.10.6 测试现场应做好个人安全防护。

附 录 G  
(规范性附录)

确定某排气筒最高允许排放速率的内插法和外推法

G.1 某排气筒高度处于表 1 所列两高度之间,用内插法计算其最高允许排放速率,按公式 (G1) 计算:

$$Q = Q_a + (Q_{a+1} - Q_a)(h - h_a)/(h_{a+1} - h_a) \quad (G1)$$

式中:  $Q$ ——某排气筒最高允许排放速率, kg/h;

$Q_a$ ——对应于排气筒  $h_a$  的表 1 所列最高允许排放速率, kg/h;

$Q_{a+1}$ ——对应于排气筒  $h_{a+1}$  的表 1 所列最高允许排放速率, kg/h;

$h$ ——某排气筒的几何高度, m;

$h_a$ ——比某排气筒低的表 1 所列高度中的最大值, m;

$h_{a+1}$ ——比某排气筒高的表 1 所列高度中的最小值, m。

G.2 某排气筒高度高于表 1 所列排气筒高度的最高值时,用外推法计算其最高允许排放速率,按公式 (G2) 计算:

$$Q = Q_b(h/h_b)^2 \quad (G2)$$

式中:  $Q$ ——某排气筒最高允许排放速率, kg/h;

$Q_b$ ——表 1 所列排气筒最高高度对应的最高允许排放速率, kg/h;

$h$ ——某排气筒的几何高度, m;

$h_b$ ——表 1 所列排气筒的最高高度, m。

## 附 录 H (规范性附录)

### 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法

#### H.1 适用范围

本附录规定了测定固定污染源废气中挥发性有机物的吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法。

本附录适用于固定污染源排放废气中挥发性有机物单项污染物和 TRVOC 的测定，也适用于评估、日常委托监测等无组织方面挥发性有机物的测定。本附录中固定污染源有组织废气中挥发性有机物的方法检出限为  $0.004\text{--}0.5\text{mg/m}^3$ ，测定下限为  $0.016\text{--}2.0\text{mg/m}^3$ ；无组织排放废气中挥发性有机物的方法检出限为  $0.5\text{--}62.5\mu\text{g/m}^3$ ，测定下限为  $2.0\text{--}250\mu\text{g/m}^3$ 。

#### H.2 方法原理

采用填充适合的吸附材料的吸附管直接采集固定污染源废气中挥发性有机物(或先用气袋采集然后再将气袋中的气体采集到吸附管中)，将吸附管置于热脱附仪中脱附，脱附气体经气相色谱分离后，用质谱检测。根据保留时间、质谱图或特征离子进行定性，外标法或内标法定量。

#### H.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本附录。

##### H.3.1 采样穿透

串联两支吸附管采样，若后边一支吸附管的分析结果超过前、后两支和的 10%，则认为已经发生采样穿透。

##### H.3.2 穿透体积

当恒定浓度的分析物质穿过吸附剂时，在吸附剂的后端能检出分析物质浓度的 5%时进入吸附剂空气的总体积。

##### H.3.3 安全采样体积

2/3 的穿透体积定义为安全采样体积。

#### H.4 试剂和材料

##### H.4.1 甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 色谱纯。

##### H.4.2 标准物质

###### H.4.2.1 标准贮备溶液: $\rho=2000\mu\text{g/mL}$ ，纯品配置或市售有证标准溶液。

###### H.4.2.2 标准气体: $\rho=1\mu\text{mol/mol}$ 。

使用高压钢瓶储存的标准气体，钢瓶压力不低于 1.0MPa，必须符合国家标准或国际权威机构认证的标准且在有效期内使用。标准气体的稀释建议使用动态稀释方法。

##### H.4.3 内标物质

###### H.4.3.1 内标溶液: $\rho=2000\mu\text{g/mL}$ ，市售有证内标溶液（建议使用氟苯，氯苯-d5，1,4-二氯苯-d4）。

###### H.4.3.2 内标标准气: $\rho=1\mu\text{mol/mol}$ ，市售有证标准物质（建议使用一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5）。

##### H.4.4 吸附管: 不锈钢材质，内填充 Carboxen1000、Carboxen1000B、Carboxen1000C，长度分别为 13、25、13mm。或使用其他具有相同功能的产品。

##### H.4.5 气袋: 气袋材质符合 HJ 732 的相关规定，容积不小于 1L，使用前用氮气清洗 3 次。

H. 4. 6 氦气：纯度 99.999%。

H. 4. 7 氮气：纯度 99.999%。

## H. 5 仪器和设备

H. 5. 1 气相色谱仪：具毛细管柱分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温。

H. 5. 2 质谱仪：电子轰击（EI）电离源，具 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

H. 5. 3 毛细管柱：60m×0.32mm，1.8μm 膜厚（6%-氰丙基-苯基-甲基聚硅氧烷固定液），也可使用其他等效的毛细管柱。

### H. 5. 4 热脱附装置

热脱附装置应具有二级脱附功能，并将脱附气用载气带入气相色谱，脱附温度、脱附时间及流速可调，冷阱能实现快速升温。热脱附装置与气相色谱相连部分和仪器内气体管路均应使用硅烷化不锈钢管，并至少能在 50-150℃之间均匀加热。

### H. 5. 5 老化装置

老化装置的最高温度应达到 400℃以上，最大载气流量至少能达到 100mL/min，流量可调。

新购的吸附管或采集高浓度样品后的吸附管需进行老化。

老化温度、老化流量和老化时间等参数参照吸附管使用说明书。

### H. 5. 6 固定污染源废气采样

#### H. 5. 6. 1 管采样系统

管采样系统包括采样枪、除湿装置、吸附管、流量控制器和采样泵等。采样枪内管须为惰性材料，采样枪长度应尽可能短。采样流量范围 20-200mL/min，流量误差应在±5%内，采样泵抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力。其他性能和技术指标应符合 HJ 734 要求。

#### H. 5. 6. 2 真空气体采样箱采样系统

真空气体采样箱采样系统包括采样枪和真空气体采样箱等。采样枪内管须为惰性材料，可带加热和保温功能，加热温度不低于 120℃；真空气体采样箱至少由进气管、真空箱、阀门和抽气泵等部分组成，内置惰性材料电磁阀，真空箱为透明或有观察孔，材质采用强度的有机玻璃或不锈钢，上盖可开启，盖底四边有密封条，气体管路全程采用聚四氟乙烯或其它惰性材料。其他性能和技术指标应符合 HJ 732 要求。

### H. 5. 7 无油采样泵

能在 20-200mL/min 内精确保持流量，流量误差应在±5%内，其他性能和技术指标应符合 HJ 644 要求。用于无组织废气挥发性有机物的采样，用于吸附管采集气袋中挥发性有机物。

### H. 5. 8 流量校准计

能在 5-500 mL/min 内精确测定流量，流量精度 2%。建议采用电子质量流量计。

### H. 5. 9 除湿装置

#### H. 5. 9. 1 半导体制冷除湿装置

电流为 3A，电压为 12V，最大温差 60℃，除湿器中气路部分的材质，采用不锈钢及聚四氟乙烯导管，除湿部件设计成可更换的组件。

#### H. 5. 9. 2 冰浴小型撞击式水分收集器。

### H. 5. 10 气体稀释装置：最大稀释倍数可达到 1000 倍。

### H. 5. 11 样品加热箱：能够将气袋样品加热达到 120℃（±5℃）的加热容器。

### H. 5. 12 热脱附标样加载平台：可用于标准溶液加载于空白吸附管中，配置吸附管标准系列。

### H. 5. 13 注射器：包括：微量注射器（10、50、100μL）和大体积注射器（10、25、50、100mL）。

### H. 5. 14 一般实验室常用仪器和设备。

## H.6 样品

### H.6.1 预调查或预监测

各行业有机废气的组分与原辅材料有关，监测前须开展预调查或预监测工作。对污染源信息进行预调查，包括公司名称、原材料、中间体、产品、副产品、生产工艺、排气筒采样孔位置、总有机碳（或非甲烷总烃）排放浓度等情况，及行业排放标准所列的常见有机污染物。行业排放标准所列的常见有机污染物也可见附录 B。

若预调查无法确定挥发性有机物种类及其质量浓度范围，可进一步开展预监测。

预监测样品采集使用吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法分析，也可采用罐采样/气相色谱-质谱法分析和便携式气相色谱-质谱法现场分析。预监测确定各固定污染源废气中挥发性有机物的组成类别及质量浓度范围。

### H.6.2 吸附管的准备

老化后的吸附管两端立即用密封帽密封，放在气密性良好的密封袋或密封盒中保存，密封袋或密封盒存放在装有活性炭的容器中。

注：建议定期对容器中活性炭进行更换。

### H.6.3 样品采集

#### H.6.3.1 采样系统气密性检查

按照 HJ 734 和 HJ 732 的相关规定对采样系统进行气密性检查。

#### H.6.3.2 吸附管采样

按照 HJ/T 397 和 HJ 734 的采样要求，进行固定污染源有组织排放废气样品的采集。按照 HJ/T 55 和 HJ 644 的采样要求，进行无组织排放废气样品的采集。

采样流量：20-50mL/min；有组织排放废气采样体积不小于 300mL，无组织排放废气样品建议采集 2L。

穿透试验样品采集：在吸附管后串联一根吸附管进行采样。每个采样点位应至少采集 1 组串联吸附管，用于监视该采样点位的采样是否穿透。

#### H.6.3.3 气袋-吸附管采样

高温高湿的废气或烟道为负压的废气，应使用气袋-吸附管采集样品。参照 HJ 732 进行固定污染源废气挥发性有机物的气袋采样，至少采气 1L，尽量在现场将气袋与吸附管连接，用无油采样泵以 20-50mL/min 流量采集合适体积的样品至吸附管中，或将注射器与吸附管相连，缓慢抽取合适体积的样品至吸附管中。如无法在现场进行操作，应在 8 小时内进行转移。在样品分析之前须观察样品气袋内壁，如果有液滴凝结现象，则应将气袋放入样品加热箱中，确认加热液滴凝结现象消除后，迅速取出气袋取样分析。

### H.6.4 样品保存

样品采集完成后，应迅速取下吸附管，密封吸附管两端，放置密封容器中，7d 内分析。

### H.6.5 全程序空白样品的采集

将吸附管运输到采样现场，打开密封帽，立即密封吸附管两端。同已采集样品的吸附管一同存放并带回实验室分析。

每次采集样品，都应至少带一个全程序空白样品。

## H.7 分析步骤

### H.7.1 仪器分析参考条件

#### H.7.1.1 热脱附仪参考条件

吸附管初始温度：35℃；聚焦冷阱初始温度：35℃；干吹流量：30mL/min；干吹时间：2min；吸附管脱附温度：270℃；吸附管脱附时间：3min；脱附流量：30mL/min；聚焦冷阱温度：-3℃；聚焦冷

阱脱附温度：300℃；冷阱脱附时间：3min；传输线温度：120℃。

#### H.7.1.2 气相色谱仪参考条件

进样口温度：150℃；载气：氦气；分流比：5：1；柱流量（恒流模式）：1.2mL/min；升温程序：初始温度 35℃，保持 6min，以 10℃/min 升温到 120℃，以 6℃/min 升温到 220℃保持 5min。

#### H.7.1.3 质谱参考条件

扫描方式：全扫描；扫描范围：30-270amu；离子化能量：70eV；传输线温度：230℃；四极杆：150℃；离子源温度：230℃。

其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

#### H.7.2 仪器性能检查

分析样品前，应按仪器说明书规定对仪器进行调谐和检查，符合要求后进行测定。

#### H.7.3 校准

##### H.7.3.1 标准溶液配制校准曲线吸附管

若使用挥发性有机物标准溶液进行校准，按照下列步骤配制校准曲线系列吸附管。

用微量注射器分别移取不同体积的挥发性有机物标准贮备溶液配制成浓度分别为 5.00、10.0、20.0、50.0、100μg/mL 的混合标准溶液系列。若测定的废气挥发性有机物浓度高，可配制高浓度标准溶液（如：100、200、400、800、1000μg/mL），注意不要超过仪器测定的线性范围。

将老化好的吸附管装到热脱附标样加载平台上（注意吸附管进气端朝向注射器），取一定量的混合标准溶液和内标使用液（若采用外标法则不需加入）注入空白吸附管，用氮气吹扫吸附管 2min，得到含量为 5.00、10.0、20.0、50.0、100 ng 的校准曲线系列吸附管。

##### H.7.3.2 标准气体配制校准曲线吸附管

若使用挥发性有机物标准气体进行校准，可采用下列两种方式配制校准曲线系列吸附管。

###### H.7.3.2.1 直接配制校准曲线吸附管

气体标准浓度为 1μmol/mol，用注射器取不同体积的标准气体注入空白吸附管中，配制成含量为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0nmol 的校准曲线系列吸附管。

###### H.7.3.2.2 稀释法配制校准曲线吸附管

用气体稀释仪将标准气体稀释配制成不同浓度的标准气体系列，再用注射器移取 50mL 的标准气体注入空白吸附管内，配制成含量为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0nmol 的校准曲线系列吸附管。

##### H.7.3.3 校准曲线绘制

将校准曲线系列吸附管放进热脱附仪，按照仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行分析测定。根据目标物/内标物质量比和目标物/内标物特征质量离子峰面积（或峰高）比，用最小二乘法或者相对响应因子绘制校准曲线。

#### H.7.4 样品分析

参照标样加载步骤，在采好样品的吸附管中加入内标物（外标法不需加入内标）。按照仪器参考条件，对样品进行仪器分析。载气流经吸附管的方向应与采样时气体进入吸附管的方向相反。

#### H.7.5 空白试验

按与样品测定相同步骤分析全程序空白样品。

### H.8 结果计算和表示

#### H.8.1 定性分析

目标化合物以保留时间、质谱图或特征离子比较进行定性。

对于其他未规定物质根据质谱谱库检索结果，结合 H.6.1 预调查或预监测结果进行定性。

#### H.8.2 定量分析

外标法的标准曲线相关系数一般应达到 0.990。

内标法的标准曲线相关系数一般应达到 0.990, 或平均相对响应因子的相对标准偏差  $RSD \leq 30\%$ , 相对响应因子  $\geq 0.010$ 。

#### H. 8. 2. 1 有组织废气定量

##### H. 8. 2. 1. 1 标准溶液系列定量

待测目标物的质量浓度, 按照下面公式进行计算。

$$\rho = \frac{m}{V_s}$$

式中:  $\rho$ ——目标物的质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$m$ ——样品中目标物的质量,  $\text{ng}$ ;

$V_s$ ——标准状态下 (101.325kPa, 273.15K) 干气采样体积,  $\text{mL}$ 。

##### H. 8. 2. 1. 2 标准气体系列定量

$$\rho = \frac{v}{V_s} \times M$$

式中:  $\rho$ ——目标物的质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$v$ ——样品中目标物的量,  $\text{nmol}$ ;

$M$ ——样品中目标物的摩尔质量,  $\text{g}/\text{mol}$ ;

$V_s$ ——标准状态下 (101.325 kPa, 273.15K) 干气采样体积,  $\text{mL}$ 。

#### H. 8. 2. 2 无组织废气定量

##### H. 8. 2. 2. 1 标准溶液系列定量

待测目标物的质量浓度, 按照下面公式进行计算。

$$\rho = \frac{m}{V_s}$$

式中:  $\rho$ ——目标物的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$m$ ——样品中目标物的质量,  $\text{ng}$ ;

$V_s$ ——标准状态下 (101.325kPa, 273.15K) 的采样体积,  $\text{L}$ 。

##### H. 8. 2. 2. 2 标准气体系列定量

$$\rho = \frac{v}{V_s} \times M$$

式中:  $\rho$ ——目标物的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$v$ ——样品中目标物的量,  $\text{nmol}$ ;

$M$ ——样品中目标物的摩尔质量,  $\text{g}/\text{mol}$ ;

$V_s$ ——标准状态下 (101.325kPa, 273.15K) 的采样体积,  $\text{L}$ 。

#### H. 8. 2. 3 其他未规定物质的定量

对于行业规定的必测 VOCs 单项物质之外的其他未规定物质的定量以甲苯为标准物质计算浓度, 结果以甲苯计。

#### H. 8. 2. 4 总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) 质量浓度的计算

总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) 质量浓度为 VOCs 单项必测物质和其他未规定物质的质量浓度之和。

#### H. 8. 3 结果表示

测定结果的小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

## H.9 质量保证与质量控制

### H.9.1 吸附管检查

新购买或自行填充的吸附管需进行空白水平测试和吸附解吸效率评价。

采集样品前，应抽取 10% 的吸附管进行空白检验，当采样数量少于 10 个时，应至少抽取 1 根。空白管中目标物的质量应小于仪器检出限，否则应重新老化。

### H.9.2 采样枪吸附检查

采样枪首次使用前需进行吸附检查，用充有标准气体的采样袋与采样枪连接，按照 H.6.3.2 或 H.6.3.3 采集一定气体至吸附管（A）内；然后将该采样袋直接与另一吸附管（B）连接，采集同样体积的气体至管内。将这两根吸附管分别按 H.7.4 步骤进行测定，吸附管 A 挥发性有机物含量至少是吸附管 B 含量的 80%，说明采样枪惰性好，否则说明该采样枪对挥发性有机物吸附较大，应更换为满足要求的采样枪。

### H.9.3 实验室空白

每次分析样品前应用一根空白吸附管代替样品吸附管，用于测定系统空白，系统空白小于检出限后才能分析样品。

### H.9.4 全程序空白

每批样品应至少做一个全程序空白样品，全程序空白样品中目标化合物的含量过大可疑时，应对本批数据进行核实和检查。

### H.9.5 连续校准

每批样品应做一个校准曲线中间浓度校核点，中间浓度校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 30%，若不满足，应重新绘制校准曲线。

### H.9.6 吸附管的穿透试验

串连二支吸附管采样，如果在后一支吸附管中检出挥发性有机物总量大于两根吸附管总量的 10%，则认为吸附管发生穿透，本点位同周期采集的全部样品无效，本点位应重新采样。

### H.9.7 采样器流量校准

吸附管采样过程中流量误差应在  $\pm 5\%$  内，否则应重新采样。

## H.10 注意事项

吸附管中残留的挥发性有机物对测定的干扰较大，严格执行老化和保存程序能使此干扰降到最低。

## H.11 目标物的检出限和测定下限

115 种目标物方法的仪器检出限和测定下限见表 H.1。

实验室可根据样品采样体积或气袋采样时吸附管的采样体积计算得到方法检出限和测定下限。

当采样体积为 300mL 时，115 种目标物全扫描方式的方法检出限和测定下限见表 H.1。采样体积为 2L 时，115 种目标物全扫描方式的方法检出限和测定下限见表 H.1。

表 H.1 目标物的检出限和测定下限

| 序号 | 化合物名称     | 仪器检出限 (ng) | 仪器测定下限 (ng) | 300mL                      |                             | 2L                         |                             |
|----|-----------|------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|    |           |            |             | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (μg/m <sup>3</sup> ) | 方法测定下限 (μg/m <sup>3</sup> ) |
| 1  | 2-甲基丁烷    | 1.1        | 4.4         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 2  | 2,2-二甲基丁烷 | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |

| 序号 | 化合物名称       | 仪器检出限 (ng) | 仪器测定下限 (ng) | 300mL                      |                             | 2L                         |                             |
|----|-------------|------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|    |             |            |             | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (μg/m <sup>3</sup> ) | 方法测定下限 (μg/m <sup>3</sup> ) |
| 3  | 2,3-二甲基丁烷   | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 4  | 戊烯          | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 5  | 顺-2-戊烯      | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 6  | 反-2-戊烯      | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 7  | 正戊烷         | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 8  | 环戊烷         | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 9  | 甲基环戊烷       | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 10 | 3-甲基戊烷      | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 11 | 2-甲基戊烷      | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 12 | 2,3-二甲基戊烷   | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 13 | 2,4-二甲基戊烷   | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 14 | 2,2,4-三甲基戊烷 | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 15 | 2,3,4-三甲基戊烷 | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 16 | 1-己烯        | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 17 | 正己烷         | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 18 | 环己烷         | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 19 | 甲基环己烷       | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 20 | 3-甲基己烷      | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 21 | 2-甲基己烷      | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 22 | 正庚烷         | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 23 | 2-甲基庚烷      | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 24 | 3-甲基庚烷      | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 25 | 正辛烷         | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 26 | 正壬烷         | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 27 | 1-癸烯        | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 28 | 正癸烷         | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 29 | 正十一烷        | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 30 | 正十二烷        | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 31 | 1-十二烯       | 2.4        | 9.6         | 0.008                      | 0.032                       | 2                          | 8                           |
| 32 | 一氯甲烷        | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 33 | 二氯甲烷        | 2.9        | 11.6        | 0.01                       | 0.04                        | 2                          | 8                           |
| 34 | 三氯甲烷        | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 35 | 四氯化碳        | 1.7        | 6.8         | 0.006                      | 0.024                       | 0.9                        | 3.6                         |
| 36 | 1,1-二氯乙烯    | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 37 | 顺式-1,2-二氯乙烯 | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 38 | 反式-1,2-二氯乙烯 | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 39 | 三氯乙烯        | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |

| 序号 | 化合物名称        | 仪器检出限 (ng) | 仪器测定下限 (ng) | 300mL                      |                             | 2L                         |                             |
|----|--------------|------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|    |              |            |             | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (μg/m <sup>3</sup> ) | 方法测定下限 (μg/m <sup>3</sup> ) |
| 40 | 四氯乙烯         | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 41 | 1,2-二氯乙烷     | 2.3        | 9.2         | 0.008                      | 0.032                       | 2                          | 8                           |
| 42 | 1,1-二氯乙烷     | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 43 | 1,2-二溴乙烷     | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 44 | 1,1,1-三氯乙烷   | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 45 | 1,1,2-三氯乙烷   | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 46 | 1,1,2,2-四氯乙烷 | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 47 | 3-氯丙烯        | 2.5        | 10          | 0.009                      | 0.036                       | 2                          | 8                           |
| 48 | 顺式-1,3-二氯丙烯  | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 49 | 反式-1,3-二氯丙烯  | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 50 | 1,2-二氯丙烷     | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 51 | 六氯丁二烯        | 1.7        | 6.8         | 0.006                      | 0.024                       | 0.9                        | 3.6                         |
| 52 | 氯苯           | 0.9        | 3.6         | 0.003                      | 0.012                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 53 | 苊基氯          | 1.7        | 6.8         | 0.006                      | 0.024                       | 0.9                        | 3.6                         |
| 54 | 2-氯甲苯        | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 55 | 3-氯甲苯        | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 56 | 4-氯甲苯        | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 57 | 1,3-二氯苯      | 1.7        | 6.8         | 0.006                      | 0.024                       | 0.9                        | 3.6                         |
| 58 | 1,4-二氯苯      | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 59 | 1,2-二氯苯      | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 60 | 1,2,4-三氯苯    | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 61 | 1,2,3-三氯苯    | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 62 | 1,3,5-三氯苯    | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 63 | 苯            | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 64 | 甲苯           | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 65 | 乙苯           | 1.9        | 7.6         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 66 | 间/对二甲苯       | 2.8        | 11.2        | 0.01                       | 0.04                        | 2                          | 8                           |
| 67 | 邻二甲苯         | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 68 | 异丙苯          | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 69 | 苯乙烯          | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 70 | 正丙苯          | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 71 | 4-乙基甲苯       | 2.3        | 9.2         | 0.008                      | 0.032                       | 2                          | 8                           |
| 72 | 3-乙基甲苯       | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 73 | 2-乙基甲苯       | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 74 | 1,3-二乙基苯     | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 75 | 1,4-二乙基苯     | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 76 | 1,3,5-三甲基苯   | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |

| 序号  | 化合物名称       | 仪器检出限 (ng) | 仪器测定下限 (ng) | 300mL                      |                             | 2L                         |                             |
|-----|-------------|------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|     |             |            |             | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (μg/m <sup>3</sup> ) | 方法测定下限 (μg/m <sup>3</sup> ) |
| 77  | 1,2,4-三甲基苯  | 2.3        | 9.2         | 0.008                      | 0.032                       | 2                          | 8                           |
| 78  | 1,2,3-三甲基苯  | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 79  | 1,2,3,4-四甲苯 | 2.5        | 10          | 0.009                      | 0.036                       | 2                          | 8                           |
| 80  | 萘           | 1.7        | 6.8         | 0.006                      | 0.024                       | 0.9                        | 3.6                         |
| 81  | 丙烯醛         | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 82  | 苯甲醛         | 2.1        | 8.4         | 0.007                      | 0.028                       | 2                          | 8                           |
| 83  | 丙酮          | 3.0        | 12          | 0.01                       | 0.04                        | 2                          | 8                           |
| 84  | 2-丁酮        | 2.5        | 10          | 0.009                      | 0.036                       | 2                          | 8                           |
| 85  | 甲基异丁基酮      | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 86  | 3-戊酮        | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 87  | 环戊酮         | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 88  | 2-己酮        | 2.2        | 8.8         | 0.008                      | 0.032                       | 2                          | 8                           |
| 89  | 环己酮         | 3          | 12          | 0.01                       | 0.04                        | 2                          | 8                           |
| 90  | 2-庚酮        | 2.5        | 10          | 0.009                      | 0.036                       | 2                          | 8                           |
| 91  | 2-壬酮        | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 92  | 二甲二硫醚       | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 93  | 甲基叔丁基醚      | 1.5        | 6.0         | 0.005                      | 0.020                       | 0.8                        | 3.2                         |
| 94  | 苯甲醚         | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 95  | 乙二醇甲醚       | 125        | 500         | 0.5                        | 2.0                         | 63                         | 252                         |
| 96  | 乙二醇单丁醚      | 125        | 500         | 0.5                        | 2.0                         | 63                         | 252                         |
| 97  | 丙二醇甲醚       | 125        | 500         | 0.5                        | 2.0                         | 63                         | 252                         |
| 98  | 乙醇          | 2.0        | 8.0         | 0.007                      | 0.028                       | 1                          | 4                           |
| 99  | 异丙醇         | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 100 | 丁醇          | 25         | 100         | 0.09                       | 0.36                        | 13                         | 52                          |
| 101 | 异丁醇         | 25         | 100         | 0.09                       | 0.36                        | 13                         | 52                          |
| 102 | 2-乙基-1-己醇   | 125        | 500         | 0.5                        | 2.0                         | 63                         | 252                         |
| 103 | 乙酸乙酯        | 1.8        | 7.2         | 0.006                      | 0.024                       | 0.9                        | 3.6                         |
| 104 | 乙酸乙烯酯       | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 105 | 乙酸正丙酯       | 25         | 100         | 0.09                       | 0.36                        | 13                         | 52                          |
| 106 | 乙酸丁酯        | 1.4        | 5.6         | 0.005                      | 0.020                       | 0.7                        | 2.8                         |
| 107 | 乙酸仲丁酯       | 5.0        | 20          | 0.02                       | 0.08                        | 3                          | 12                          |
| 108 | 甲基丙烯酸甲酯     | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |
| 109 | 乙二醇丁醚乙酸酯    | 125        | 500         | 0.5                        | 2.0                         | 63                         | 252                         |
| 110 | 丙二醇单甲醚乙酸酯   | 125        | 500         | 0.5                        | 2.0                         | 63                         | 252                         |
| 111 | 乙腈          | 5.0        | 20          | 0.02                       | 0.08                        | 3                          | 12                          |
| 112 | 丙烯腈         | 5.0        | 20          | 0.02                       | 0.08                        | 3                          | 12                          |
| 113 | 四氢呋喃        | 1.7        | 6.8         | 0.006                      | 0.024                       | 0.9                        | 3.6                         |

| 序号  | 化合物名称   | 仪器检出限 (ng) | 仪器测定下限 (ng) | 300mL                      |                             | 2L                         |                             |
|-----|---------|------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|     |         |            |             | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (μg/m <sup>3</sup> ) | 方法测定下限 (μg/m <sup>3</sup> ) |
| 114 | 二硫化碳    | 1.0        | 4.0         | 0.004                      | 0.016                       | 0.5                        | 2.0                         |
| 115 | 1,4-二恶烷 | 1.2        | 4.8         | 0.004                      | 0.016                       | 0.6                        | 2.4                         |

H. 12 115 种目标物的定量离子和辅助离子见表 H. 2。

表 H. 2 目标物的定量离子和辅助离子

| 序号 | 化合物名称       | 类别    | CAS 号     | 定量离子 | 辅助离子      |
|----|-------------|-------|-----------|------|-----------|
| 1  | 2-甲基丁烷      | 烷烃烯烃类 | 78-78-4   | 57   | 43 72     |
| 2  | 2,2-二甲基丁烷   |       | 75-83-2   | 57   | 71 43     |
| 3  | 2,3-二甲基丁烷   |       | 79-29-8   | 42   | 43 71 55  |
| 4  | 戊烯          |       | 109-67-1  | 42   | 55 70     |
| 5  | 顺-2-戊烯      |       | 627-20-3  | 55   | 70 42     |
| 6  | 反-2-戊烯      |       | 646-04-8  | 55   | 70 39     |
| 7  | 正戊烷         |       | 109-66-0  | 43   | 42 41     |
| 8  | 环戊烷         |       | 287-92-3  | 42   | 55 70     |
| 9  | 甲基环戊烷       |       | 96-37-7   | 56   | 69 41 84  |
| 10 | 3-甲基戊烷      |       | 96-14-0   | 57   | 56 41     |
| 11 | 2-甲基戊烷      |       | 107-83-5  | 43   | 71 41     |
| 12 | 2,3-二甲基戊烷   |       | 565-59-3  | 56   | 43 71     |
| 13 | 2,4-二甲基戊烷   |       | 108-08-7  | 57   | 43 85     |
| 14 | 2,2,4-三甲基戊烷 |       | 540-84-1  | 57   | 56 41     |
| 15 | 2,3,4-三甲基戊烷 |       | 565-75-3  | 43   | 71 55     |
| 16 | 1-己烯        |       | 592-41-6  | 56   | 41 84     |
| 17 | 正己烷         |       | 110-54-3  | 57   | 41 86     |
| 18 | 环己烷         |       | 110-82-7  | 56   | 69 84     |
| 19 | 甲基环己烷       |       | 108-87-2  | 83   | 98 55     |
| 20 | 3-甲基己烷      |       | 589-34-4  | 57   | 43 70     |
| 21 | 2-甲基己烷      |       | 591-76-4  | 43   | 57 85     |
| 22 | 正庚烷         |       | 142-82-5  | 57   | 71 43 100 |
| 23 | 2-甲基庚烷      |       | 592-27-8  | 57   | 43 70 99  |
| 24 | 3-甲基庚烷      |       | 589-81-1  | 85   | 57 43     |
| 25 | 正辛烷         |       | 111-65-9  | 85   | 71 57     |
| 26 | 正壬烷         |       | 111-84-2  | 85   | 57 128 43 |
| 27 | 1-癸烯        |       | 872-05-9  | 56   | 55 41 70  |
| 28 | 正癸烷         |       | 124-18-5  | 57   | 76 85 142 |
| 29 | 正十一烷        |       | 1120-21-4 | 57   | 71 156    |
| 30 | 正十二烷        |       | 112-40-3  | 57   | 57 71 120 |
| 31 | 1-十二烯       |       | 112-41-4  | 41   | 43 55     |
| 32 | 一氯甲烷        | 卤代烃类  | 74-87-3   | 50   | 52        |

| 序号 | 化合物名称        | 类别   | CAS 号             | 定量离子 | 辅助离子        |
|----|--------------|------|-------------------|------|-------------|
| 33 | 二氯甲烷         |      | 75-09-2           | 84   | 86 49       |
| 34 | 三氯甲烷         |      | 67-66-3           | 83   | 85 47       |
| 35 | 四氯化碳         |      | 56-23-5           | 117  | 119 121     |
| 36 | 1,1-二氯乙烯     |      | 75-35-4           | 96   | 98 61       |
| 37 | 顺式-1,2-二氯乙烯  |      | 156-59-2          | 96   | 98 61       |
| 38 | 反式-1,2-二氯乙烯  |      | 156-60-5          | 96   | 98 61       |
| 39 | 三氯乙烯         |      | 79-01-6           | 132  | 130 95 60   |
| 40 | 四氯乙烯         |      | 127-18-4          | 166  | 131 94      |
| 41 | 1,2-二氯乙烷     |      | 107-06-2          | 62   | 64 49       |
| 42 | 1,1-二氯乙烷     |      | 75-34-3           | 63   | 65 98       |
| 43 | 1,2-二溴乙烷     |      | 106-93-4          | 107  | 109         |
| 44 | 1,1,1-三氯乙烷   |      | 71-55-6           | 97   | 61 117      |
| 45 | 1,1,2-三氯乙烷   |      | 79-00-5           | 97   | 83 61       |
| 46 | 1,1,2,2-四氯乙烷 |      | 79-34-5           | 83   | 85 131 94   |
| 47 | 3-氯丙烯        |      | 107-05-1          | 41   | 39 76       |
| 48 | 顺式-1,3-二氯丙烯  |      | 10061-01-5        | 75   | 110 39      |
| 49 | 反式-1,3-二氯丙烯  |      | 10061-02-6        | 75   | 110 39      |
| 50 | 1,2-二氯丙烷     |      | 78-87-5           | 63   | 76 41       |
| 51 | 六氯丁二烯        |      | 87-68-3           | 225  | 190 118 260 |
| 52 | 氯苯           |      | 108-90-7          | 112  | 77          |
| 53 | 苄基氯          |      | 100-44-7          | 91   | 126 65      |
| 54 | 2-氯甲苯        |      | 95-49-8           | 91   | 126 63      |
| 55 | 3-氯甲苯        |      | 108-41-8          | 91   | 126 63      |
| 56 | 4-氯甲苯        |      | 106-43-4          | 91   | 126 63      |
| 57 | 1,3-二氯苯      |      | 541-73-1          | 146  | 111 75      |
| 58 | 1,4-二氯苯      |      | 106-46-7          | 146  | 148 111     |
| 59 | 1,2-二氯苯      |      | 95-50-1           | 146  | 148 111     |
| 60 | 1,2,4-三氯苯    |      | 108-70-3          | 180  | 145 74      |
| 61 | 1,3,5-三氯苯    |      | 120-82-1          | 180  | 74 145      |
| 62 | 1,2,3-三氯苯    |      | 87-61-6           | 180  | 145 109     |
| 63 | 苯            | 芳香烃类 | 71-43-2           | 78   | 77 52       |
| 64 | 甲苯           |      | 108-88-3          | 91   | 92          |
| 65 | 乙苯           |      | 100-41-4          | 91   | 106         |
| 66 | 间/对二甲苯       |      | 108-38-3/106-42-3 | 91   | 106         |
| 67 | 邻二甲苯         |      | 95-47-6           | 91   | 106         |
| 68 | 异丙苯          |      | 98-82-8           | 105  | 120         |
| 69 | 苯乙烯          |      | 100-42-5          | 104  | 78          |
| 70 | 正丙苯          |      | 103-65-1          | 91   | 120         |
| 71 | 4-乙基甲苯       |      | 622-96-8          | 105  | 120         |
| 72 | 3-乙基甲苯       |      | 620-14-4          | 105  | 120         |
| 73 | 2-乙基甲苯       |      | 611-14-3          | 105  | 120         |

| 序号  | 化合物名称       | 类别  | CAS 号     | 定量离子 | 辅助离子      |
|-----|-------------|-----|-----------|------|-----------|
| 74  | 1,3-二乙基苯    |     | 141-93-5  | 119  | 105 134   |
| 75  | 1,4-二乙基苯    |     | 105-05-5  | 119  | 105 134   |
| 76  | 1,3,5-三甲基苯  |     | 108-67-8  | 105  | 120       |
| 77  | 1,2,4-三甲基苯  |     | 95-63-6   | 105  | 120       |
| 78  | 1,2,3-三甲基苯  |     | 526-73-8  | 105  | 120       |
| 79  | 1,2,3,4-四甲苯 |     | 488-23-3  | 119  | 134 91    |
| 80  | 萘           |     | 91-20-3   | 128  | 64        |
| 81  | 丙烯醛         | 醛酮类 | 107-02-8  | 56   | 55 38     |
| 82  | 苯甲醛         |     | 100-52-7  | 77   | 106 105   |
| 83  | 丙酮          |     | 67-64-1   | 43   | 58        |
| 84  | 2-丁酮        |     | 78-93-3   | 43   | 72 57     |
| 85  | 甲基异丁基酮      |     | 108-10-1  | 43   | 58 85 100 |
| 86  | 3-戊酮        |     | 96-22-0   | 57   | 86        |
| 87  | 环戊酮         |     | 120-92-3  | 55   | 84 41 56  |
| 88  | 2-己酮        |     | 591-78-6  | 43   | 58 100    |
| 89  | 环己酮         |     | 108-94-1  | 55   | 42 69 98  |
| 90  | 2-庚酮        |     | 110-43-0  | 43   | 58        |
| 91  | 2-壬酮        |     | 821-55-6  | 43   | 58        |
| 92  | 二甲二硫醚       | 醚类  | 624-92-0  | 94   | 79 45     |
| 93  | 甲基叔丁基醚      |     | 1634-04-4 | 73   | 57 41     |
| 94  | 苯甲醚         |     | 100-66-3  | 108  | 78 65     |
| 95  | 乙二醇甲醚       |     | 109-86-4  | 45   | 76        |
| 96  | 乙二醇单丁醚      |     | 111-76-2  | 57   | 41 45 87  |
| 97  | 丙二醇甲醚       |     | 107-98-2  | 45   | 47        |
| 98  | 乙醇          | 醇类  | 64-17-5   | 31   | 45 46     |
| 99  | 异丙醇         |     | 67-63-0   | 45   | 43        |
| 100 | 丁醇          |     | 71-36-3   | 56   | 41 43     |
| 101 | 异丁醇         |     | 78-83-1   | 43   | 41 42     |
| 102 | 2-乙基-1-己醇   |     | 104-76-7  | 57   | 41 43     |
| 103 | 乙酸乙酯        | 酯类  | 141-78-6  | 43   | 61 45     |
| 104 | 乙酸乙烯酯       |     | 108-05-4  | 43   | 86        |
| 105 | 乙酸正丙酯       |     | 109-60-4  | 43   | 61 73     |
| 106 | 乙酸丁酯        |     | 123-86-4  | 43   | 56 73     |
| 107 | 乙酸仲丁酯       |     | 105-46-4  | 43   | 56 87     |
| 108 | 甲基丙烯酸甲酯     |     | 80-62-6   | 69   | 41 39 100 |
| 109 | 乙二醇丁醚乙酸酯    |     | 112-07-2  | 43   | 57 87     |
| 110 | 丙二醇单甲醚乙酸酯   |     | 108-65-6  | 43   | 45 72     |
| 111 | 乙腈          | 其它类 | 75-05-8   | 41   | 40        |
| 112 | 丙烯腈         |     | 107-13-1  | 53   | 26        |
| 113 | 四氢呋喃        |     | 109-99-9  | 72   | 71 42 41  |
| 114 | 二硫化碳        |     | 75-15-0   | 76   | 78 77     |

| 序号  | 化合物名称   | 类别 | CAS 号    | 定量离子 | 辅助离子 |
|-----|---------|----|----------|------|------|
| 115 | 1,4-二恶烷 |    | 123-91-1 | 88   | 58   |

---