



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

环境空气和废气挥发性有机物便携式 气相色谱仪技术要求及检测方法

**Technical requirements and test procedures for portable gas
chromatography instrument of volatile organic compounds in ambient
air and stationary source emission**

（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 仪器的结构组成	2
5 技术要求	2
6 性能指标	4
7 检测方法	7
8 质量保证	14
9 检测项目	14
附录 A（规范性附录） 39 种挥发性有机物组分表	16

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，规范环境空气和固定污染源废气挥发性有机物便携式气相色谱仪的性能、质量，制定本标准。

本标准规定了环境空气和固定污染源废气挥发性有机物便携式气相色谱仪的主要技术要求、性能指标和检测方法。

本标准附录A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。

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。

环境空气和废气挥发性有机物便携式气相色谱仪技术要求 及检测方法

1 适用范围

本标准规定了使用氢火焰离子检测器的便携式气相色谱仪 (gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID) 及便携式气相色谱-质谱仪 (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) 的组成结构、技术要求、性能指标和检测方法。

本标准适用于环境空气和固定污染源废气挥发性有机物便携式 GC-FID、便携式 GC-MS 的设计、生产和检测。

针对应用于不同场合的仪器, 规定了相应仪器的检测范围。本标准中, 用于环境空气及环境空气污染事故应急监测的仪器称为 I 型仪器, 用于固定污染源废气监测的仪器称为 II 型仪器。

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标准, 仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准, 其最新版本 (包括所有的修改单) 适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的, 新文件适用于本标准。

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

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

定量测量重复性 quantitative measurement repeatability

在一组重复性测量条件下, 基于待测组分仪器示值的测量精密度, 用仪器连续多次测量同一标准物质时基于某一或多个待测组分仪器示值的相对标准偏差表示。

3.2

仪器检出限 instrument detection limit

仪器在给定的置信度内可从样品中定性检出待测物质的最小浓度。

3.3

仪器间平行性 instruments parallelism

在相同的环境条件下, 两套同型号系统对同一被测物测量结果的相对标准偏差。

4 仪器的结构组成

4.1 仪器主要结构组成

仪器结构主要包括样品采集和传输单元、样品预处理/分离单元、分析单元、数据采集和处理单元、辅助设备等。依据仪器测量方式和原理的不同，仪器可能具备上述全部或部分结构。

4.2 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，具体技术要求见 5.1.4 和 5.2.4.1。

4.3 样品预处理/分离单元

主要包括样品过滤、除湿部件和色谱分离部件等，具体技术要求见 5.2.4.2。

4.4 分析单元

用于测量分析采集的样品，具体技术要求见 5.2.4.3。

注：仪器能分析的物质种类取决于该仪器色谱柱的配置和分析方法的设定。

4.5 数据采集和处理单元

用于采集、处理和存储监测数据，并能按中心计算机指令传输监测数据和设备工作状态信息，具体技术要求见 5.2.4.5。

4.6 辅助设备

采用抽取测量方式的便携式仪器，其辅助设备主要包括尾气排放装置、反吹净化及其控制装置以及凝液排放装置等，使用氢火焰离子检测器的仪器还应配置防爆装置。

5 技术要求

5.1 I 型仪器技术要求

5.1.1 外观要求

外观要求同 HJ 1012 中相关条款的要求。

5.1.2 工作条件

工作条件同 HJ 1012 中相关条款的要求。

5.1.3 安全要求

安全要求同 HJ 1012 中相关条款的要求。

5.1.4 功能要求

除对样品采集和传输单元加热、保温和过滤功能以及采样泵克服负压的功能不作必须要求外，其余要求同 5.2.4。样品采集和传输单元具备加热功能的仪器，其加热温度一般不低于 120℃，且高于采样压力条件下气体样品的水露点值或烃露点值（以最大值为准）20℃以上，实际温度值应能够在仪器中显示。

5.2 II 型仪器技术要求

5.2.1 外观要求

同 5.1.1。

5.2.2 工作条件

同 5.1.2。

5.2.3 安全要求

同 5.1.3。

5.2.4 功能要求

5.2.4.1 样品采集和传输单元要求

5.2.4.1.1 样品采集部件应具备加热、保温和过滤功能，其加热温度一般不低于 120℃，且高于烟气温度 20℃以上，实际温度值应能够在仪器中显示。样品采集部件还应具备颗粒物过滤功能。其采样设备的前端或后端应具备便于更换或清洗的颗粒物过滤器，过滤器滤料的材质应不吸附和与气态污染物不发生反应，过滤器应至少能过滤粒径为 5 μm 的颗粒物。采样泵应具备能克服烟道负压的抽气能力，仪器应保障采样流量准确可靠、相对稳定。

5.2.4.1.2 样品采集部件的材质应选用耐高温、防腐蚀及不吸附和与气态污染物不发生反应的材料，应不影响待测污染物的正常测量。

5.2.4.1.3 样品传输管线应长度适中。当使用伴热管线时应具备稳定、均匀加热和保温的功能；其加热温度一般不低于 120℃，且高于采样压力条件下样气的水露点值和烃露点值（以最大值为准）20℃以上，其实际温度值应可在机柜或系统软件中显示查询。

5.2.4.1.4 样品采集和传输部件应具备完成全系统校准的功能要求。

5.2.4.1.5 样品传输管线应使用不吸附和与气态污染物不发生反应的材料。

5.2.4.2 预处理/分离单元要求

5.2.4.2.1 设备及其部件应方便清理和更换，具体使用时应配备满足目标污染物分析所需的色谱柱。

5.2.4.2.2 如需设置除湿设备，应保证样品除湿过程不会引起气态污染物的损失。

5.2.4.2.3 预处理设备的材质应使用不吸附和与气态污染物不发生反应的材料。

5.2.4.2.4 为防止颗粒物污染仪器，在气体样品进入分析仪之前可设置精细过滤器；过滤器滤料的材质应不吸附和与气态污染物不发生反应，过滤器应至少能过滤粒径为 0.5 μm 以上的颗粒物。

5.2.4.3 分析仪器要求

5.2.4.3.1 分析仪器及其配套装置应具有色谱图文件自动记录与存储、历史谱图查询、再处理与打印的功能。

5.2.4.3.2 采用氢火焰离子检测器的分析仪器，应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。

5.2.4.3.3 采用氢火焰离子检测器的分析仪器，应具有通过自动火焰检测功能检测到火焰熄灭故障状态后，自动点火、仪器恢复正常运行功能。

5.2.4.4 校准功能要求

5.2.4.4.1 应能用手动和/或自动方式校准。

5.2.4.4.2 具备外标法校准功能。

5.2.4.5 数据采集和处理单元要求

5.2.4.5.1 仪器应可以显示、存储、输出监测数据和报表。

5.2.4.5.2 应显示和记录超出其零点以下和量程以上至少 10%的数据值。

5.2.4.5.3 具备显示、设置系统时间和时间标签功能。

5.2.4.5.4 具备显示实时数据、查询历史数据的功能，并能以报表或报告形式输出。

5.2.4.5.5 具备数字信号输出、数据无线网络传输功能，具备北斗定位及网络授时功能。

5.2.4.5.6 配备中文数据采集、记录、处理和控制软件。

5.2.4.5.7 具备监测日志记录功能，监测日志应自动记录保存全部外部人员的控制操作，日志应可查询，且不可删除、更改。

6 性能指标

6.1 I 型仪器性能指标

6.1.1 方法性能指标

6.1.1.1 仪器检出限

仪器检出限： $\leq 2 \text{ nmol/mol}$ 。

6.1.1.2 样品空白

样品空白应小于 4 倍仪器检出限。

6.1.1.3 定量测量重复性

相对标准偏差： $\leq 15\%$ 。

6.1.1.4 线性误差

仪器所有测量组分示值线性误差应在 $\pm 10\%$ 范围内。

6.1.1.5 加标回收率

70%以上的仪器测量组分加标回收率应在 70%~130%。

6.1.2 仪器性能指标

6.1.2.1 环境温度影响

环境温度在 5℃~40℃范围内变化，仪器所有测量组分示值的变化：在±5%满量程范围内。

6.1.2.2 电压影响

供电电压变化±10%范围内，仪器所有测量组分示值的变化：±2%满量程范围内。

6.1.2.3 仪器间平行性

两台（套）仪器测量同一标准样品示值的相对偏差应在±20%范围内。

6.1.2.4 记忆效应

仪器记忆效应应小于 2 倍仪器检出限。

6.1.2.5 保留时间重复性

仪器的保留时间重复性的相对标准偏差≤3%。

6.1.2.6 MS 检测器指标（便携式 GC-MS）

MS 检测器指标要求见表 1。

表 1 4-溴氟苯（4-bromofluorobenzene, BFB）关键离子峰标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8%~40%	174	质量 95 的 50%~120%
75	质量 95 的 30%~66%	175	质量 174 的 4%~9%
95	基峰，100%相对丰度	176	质量 174 的 93%~101%
96	质量 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%	—	—

6.1.2.7 质量准确度指标（便携式 GC-MS）

仪器质量准确度应在±0.2 u 范围内。

6.1.2.8 质量分辨率指标（便携式 GC-MS）

仪器质谱峰半高宽 $W_{1/2}$ 应不超过 1 u。

6.1.2.9 质量稳定性指标（便携式 GC-MS）

仪器质量稳定性应在 $\pm 0.2 \text{ u/8 h}$ 范围内。

6.2 II 型仪器性能指标

6.2.1 方法性能指标

6.2.1.1 仪器检出限

仪器检出限： $\leq 20 \text{ nmol/mol}$ 。

6.2.1.2 样品空白

样品空白应小于仪器检出限。

6.2.1.3 定量测量重复性

相对标准偏差： $\leq 15\%$ 。

6.2.1.4 线性误差

仪器所有测量组分示值线性误差应在 $\pm 10\%$ 范围内。

6.2.1.5 加标回收率

仪器所有测量组分加标回收率应在 $70\% \sim 130\%$ 。

6.2.2 仪器性能指标

6.2.2.1 环境温度影响

环境温度在 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内变化，仪器所有测量组分示值的变化：在 $\pm 5\%$ 满量程范围内。

6.2.2.2 进样流量影响

进样流量变化 $\pm 10\%$ ，仪器所有测量组分示值的变化：在 $\pm 5\%$ 满量程范围内。

6.2.2.3 电压影响

供电电压变化 $\pm 10\%$ ，仪器所有测量组分示值的变化：在 $\pm 2\%$ 满量程范围内。

6.2.2.4 振动影响

按照规定的振动条件和频率进行振动实验后，仪器所有测量组份示值的变化：在 $\pm 2\%$ 满量程范围内。

6.2.2.5 仪器间平行性

两台（套）仪器测量同一标准样品示值的相对标准偏差：在 $\pm 20\%$ 范围内。

6.2.2.6 记忆效应

仪器记忆效应不大于 2 倍仪器检出限。

6.2.2.7 保留时间重复性

仪器的保留时间重复性： $\leq 3\%$ 。

6.2.2.8 MS 检测器指标（便携式 GC-MS）

MS 检测器指标要求见表 1。

6.2.2.9 质量准确度指标（便携式 GC-MS）

仪器质量准确度应在 ± 0.2 u 范围内。

6.2.2.10 质量分辨率指标（便携式 GC-MS）

仪器质谱峰半高宽： ≤ 1 u。

6.2.2.11 质量稳定性指标（便携式 GC-MS）

仪器质量稳定性应在 ± 0.2 u/8 h 范围内。

7 检测方法

7.1 一般要求

7.1.1 至少抽取 2 套同型号仪器在指定的实验室场地同时检测。

7.1.2 检测期间除校准外，不允许计划外的仪器维护、检修和调节。

7.1.3 如因供电问题造成测试中断，在供电恢复正常后，继续检测，已经完成的测试指标和数据有效。

7.1.4 如因仪器故障造成测试中断，在仪器恢复正常后，应重新开始检测，已经完成的测试指标和数据作废；检测期间，每台（套）仪器故障次数 ≤ 2 次。

7.1.5 各技术指标检测数据均采用仪器数据采集与处理单元存储记录的最终结果。

7.1.6 I型仪器可认证双量程，其中低量程仪器检测范围最大不超过 50 nmol/mol，高量程认证测量范围最大不超过 600 nmol/mol。II型仪器的认证测量范围最大不超过 10 μ mol/mol，主要用于固定污染源的监测。

7.1.7 I型仪器标准气体应至少包括 39 种挥发性有机物（见附录 A）。II型仪器标准气选用苯系物（苯、甲苯、二甲苯）气体混标。

7.2 标准物质要求

7.2.1 标准气体：市售有证标准气体，较低浓度的标准气体可以使用高浓度的标准气体稀释获得。

7.2.2 零气使用氮气或氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

7.3 检测方法

7.3.1 仪器检出限

仪器开机并调出运行方法，待仪器运行稳定后，通入接近检出限的零气或除烃空气加标样品，待读数稳定后连续测量7次，记录测得浓度值 C_i ，其中 i 为测量次数（ $i=1, 2, \dots, n$ ），按公式（1）计算待测分析仪器的仪器检出限 I_{DL} 。

$$I_{DL} = 3.143 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (1)$$

式中： I_{DL} ——待测分析仪器仪器检出限，nmol/mol（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）；

C_i ——第 i 次进样测得浓度，nmol/mol（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）；

$\bar{C}$ —— n 次进样测得浓度平均值，nmol/mol（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）；

i ——测量次数（ $i=1, 2, \dots, n$ ）；

n ——测量总次数（ $n=7$ ）。

7.3.2 样品空白

仪器运行到最佳状态后，通入零气或无烃空气，测量得出的空白的结果，重复测量3次，I型仪器每次结果应满足6.1.1.2的要求，II型仪器每次结果应满足6.2.1.2的要求。

7.3.3 定量测量重复性

待测仪器运行稳定后，通入校准气，待示值稳定后记录所有测量组分的示值 C_{ij} ，使用同一浓度校准气重复上述测试操作至少6次，按公式（2）计算待测仪器所有测量组份的定量测量重复性（相对标准偏差），应符合6.1.1.3的要求。

定量测量重复性应检测每个测量组分。

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

式中： S_{rj} ——待测仪器某测量组分 j 定量测量重复性，%；

$\bar{C}_j$ ——校准气某测量组分 j 测量平均值，nmol/mol（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）；

C_{ij} ——校准气某测量组分 j 第 i 次测量值，nmol/mol（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）；

i ——测量次数（ $i=1, 2, \dots, n$ ）；

n ——测量总次数（ $n \geq 6$ ）。

7.3.4 线性误差

待测仪器运行稳定并校准后，依次通入浓度为（20%±5%）满量程、（40%±5%）满量程、（60%±5%）满量程和（80%±5%）满量程的标准气体；读数稳定后分别记录仪器对各浓度标准气体所有测量组分的示值，再通入零气等待仪器示值回零。重复上述步骤3次，按公式（3）计算待测仪器每种浓度标准气体所有测量组分测量误差相对于满量程的百分比，

最大值应符合 6.1.1.4 的要求。

$$L_{ei} = \frac{(\overline{C_{di}} - C_{si})}{C_{si}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： L_{ei} ——待测分析仪器测量第 i 种浓度标准气体某测量组分的线性误差，%；

$\overline{C_{di}}$ ——待测分析仪器测量第 i 种浓度标准气体某测量组分 3 次测量平均值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{si} ——第 i 种浓度标准气体某测量组份浓度标称值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

i ——测量标准气体序号 ($i=1,2,\dots,4$)。

7.3.5 加标回收率

采集 3 个实际样品，加入一定量的标准物质，计算样品的加标回收率，加标量应和标准曲线中点浓度匹配，回收率计算按 HJ 168 中关于加标回收率计算相关要求执行，I 型仪器应有 70% 以上的物质加标回收率在 70%~130% 之间；II 型仪器苯系物加标回收率在 70%~130% 之间。

7.3.6 环境温度影响

环境温度影响检测步骤如下：

- 待测仪器在恒温环境中运行后，设置温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，稳定至少 30 min，记录标准温度值 t_0 ，通入校准气，记录待测仪器示值 C_{M0} ；
- 缓慢调节（升温速率或降温速率 $\leq 1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，下同）恒温环境温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，稳定至少 30 min，记录标准温度值 t_1 ，分别通入同一浓度校准气，记录待测仪器示值 C_{M1} ；
- 缓慢调节恒温环境温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，稳定至少 30 min，记录标准温度值 t_2 ，分别通入同一浓度校准气，记录待测仪器示值 C_{M2} ；
- 缓慢调节恒温环境温度为 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，稳定至少 30 min，记录标准温度值 t_3 ，分别通入同一浓度校准气，记录待测仪器示值 C_{M3} ；
- 缓慢调节恒温环境温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，稳定至少 30 min，记录标准温度值 t_4 ，分别通入同一浓度校准气，记录待测仪器示值 C_{M4} ；
- 按公式（4）、（5）计算待测分析仪器环境温度影响 b_{st} ，应符合 6.2.2.1 的要求。

$$b_{st} = \frac{(C_{M3} - C_{Z3}) - \frac{(C_{M2} - C_{Z2}) + (C_{M4} - C_{Z4})}{2}}{R} \times 100\% \quad (4)$$

式中： b_{st} ——待测仪器环境温度影响，%；

C_{M3} ——环境温度 t_3 ，待测仪器量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{Z3} ——环境温度 t_3 ，待测仪器零气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{M2} ——环境温度 t_2 ，待测仪器量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{Z2} ——环境温度 t_2 ，待测仪器零气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{M4} ——环境温度 t_4 ，待测仪器量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{Z4} ——环境温度 t_4 ，待测仪器零气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

R ——待测仪器满量程值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

$$b_{st} = \frac{(C_{M1} - C_{Z1}) - \frac{(C_{M0} - C_{Z0}) + (C_{M2} - C_{Z2})}{2}}{R} \times 100\% \quad (5)$$

式中： b_{st} ——待测仪器环境温度影响，%；

C_{M1} ——环境温度 t_1 ，待测仪器量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{Z1} ——环境温度 t_1 ，待测仪器零气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{M0} ——环境温度 t_0 ，待测仪器量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{Z0} ——环境温度 t_0 ，待测仪器零气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{M2} ——环境温度 t_2 ，待测仪器量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{Z2} ——环境温度 t_2 ，待测仪器零气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

R ——待测仪器满量程值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

7.3.7 进样流量影响

待测仪器运行稳定后，按照初始设定进样流量，通入校准气，稳定后记录待测仪器示值 T ；调节待测分析仪器进样流量高于初始设定流量值 10%，通入同一浓度校准气，稳定后记录待测仪器示值 P ；调节待测仪器进样流量低于初始设定流量值 10%，通入同一浓度校准气，稳定后记录待测仪器示值 Q 。按公式 (6)、(7) 计算待测仪器进样流量影响 V ，重复测试 3 次，平均值应符合 6.2.2.2 的要求。

$$F_h = \frac{C_{Fh} - C_{Fn}}{R} \times 100\% \quad (6)$$

式中： F_h ——待测仪器进样高流量影响，%；

C_{Fh} ——进样流量高于初始设定流量值 10% 时，量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{Fn} ——初始设定进样流量条件下量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

R ——待测仪器满量程值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

$$F_l = \frac{C_{Pl} - C_{Fn}}{R} \times 100\% \quad (7)$$

式中： F_l ——待测仪器进样低流量影响%；

C_{Pl} ——进样流量低于初始设定流量值 10% 时，量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

R ——待测仪器满量程值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

7.3.8 电压影响

待测仪器运行稳定后，在正常电压条件下，通入浓度为 (50%±5%) 量程校准气，稳定后记录待测仪器读数 W ；调节待测仪器供电电压高于正常电压值 10%，通入同一浓度标准气体，稳定后记录待测仪器读数 X ；调节待测仪器供电电压低于正常电压值 10%，通入同一浓度标准气体，稳定后记录待测仪器读数 Y 。按公式 (8)、(9) 计算待测仪器电压影响 U ，重复测试 3 次，平均值应符合 6.2.2.3 的要求。

$$V_h = \frac{C_{Vh} - C_{Vn}}{R} \times 100\% \quad (8)$$

式中： V_h ——待测仪器高电压影响，%；

C_{Vh} ——供电电压高于正常电压 10%时，量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_{Vn} ——正常电压条件下量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

R ——待测仪器满量程值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

$$V_l = \frac{C_{Vl} - C_{Vn}}{R} \times 100\% \quad (9)$$

式中： V_l ——待测仪器低电压影响，%；⁽⁹⁾

C_{Vl} ——供电电压低于正常电压 10%时，量程校准气体测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

R ——待测仪器满量程值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

7.3.9 振动影响

待测仪器按照正常的安装方式安装在振动测试装置上，待测仪器运行稳定后，通入浓度为 $50\% \pm 5\%$ 的量程校准气，稳定后记录待测仪器示值 M_0 。将振动测试装置调节到位移幅值 0.15 mm ，然后分别在三个互相垂直的轴线上在 $10 \text{ Hz} \sim 55 \text{ Hz} \sim 10 \text{ Hz}$ 频率范围内依次以对数规律扫频，扫频速率为 $1 \text{ OCT}/\text{min}$ ，每个方向上的振动测试时间均保持 10 min 。振动测试结束后仪器恢复 2 h ，再次通入校准气，稳定后记录待测仪器示值。重复振动后校准气测量 3 次，取测量结果的平均值；按照公式(10)计算待测仪器校准点处振动影响；均应符合 6.2.2.4 的要求。

注：带减震装置仪器的振动测试可连同减震装置一起。

$$V_i = \frac{\bar{C}_{Vi} - C_n}{R} \times 100\% \quad (10)$$

式中： V_i ——待测仪器校准点处振动影响，%；

$\bar{C}_{Vi}$ ——经过振动后校准气测量平均值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

C_n ——正常没有外界振动条件下校准气测量值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)；

R ——待测仪器满量程值，nmol/mol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

7.3.10 仪器间平行性

两台(套)同型号待测仪器运行稳定后校准。依次向两台(套)仪器通入浓度为(20%~30%)满量程值、(40%~60%)满量程值、(80%~90%)满量程值 3 种标准气体，读数稳定后分别记录两台(套)仪器通入 3 种浓度标准气体的测量值。按照公式(11)分别计算通入每种浓度标准气体两台(套)仪器测量值的相对标准偏差，即为待测仪器的平行性，其最大值应符合 6.2.2.5 的要求。

$$\text{RSD}_j = \frac{1}{C_j} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^2 (C_{i,j} - \bar{C}_j)^2}{1}} \times 100\% \quad (11)$$

式中： RSD_j ——两台（套）待测仪器测量第 j 种标准气体的平行性，%；

$\overline{C}_j$ ——两台（套）待测仪器测量第 j 种标准气体的平均值， nmol/mol ($\mu\text{g/m}^3$)；

C_{ij} ——第 i 台（套）待测仪器测量第 j 种标准气体的测量值， nmol/mol ($\mu\text{g/m}^3$)；

i ——待测仪器的序号 ($i=1,2$)；

j ——测试标准气体的序号 ($j=1,2,\dots,3$)。

7.3.11 记忆效应

仪器开机并调出运行方法，使仪器处于最佳运行状态，首先通入 80% 量程浓度的标气，待读数稳定后，紧接着通入零气，记录第一次通零气时测得浓度；重复以上步骤三次，分别记录三次测量结果，按照公式 (12) 计算三次测量平均值 C_m 即为记忆效应系数。

$$C_m = \frac{\sum_{i=1}^3 C_i}{3} \quad (12)$$

式中： C_m ——记忆效应系数， nmol/mol ($\mu\text{g/m}^3$)；

C_i ——第 i 次通 80% 量程标气后第一次通零气时检出浓度， nmol/mol ($\mu\text{g/m}^3$)；

i ——通 80% 量程标气次数，($i=1,2,3$)。

7.3.12 保留时间重复性

仪器开机并调出运行方法，使仪器处于最佳运行状态，通入 80% 量程标气，每种物质至少连续测量 7 次（舍弃前 2 次测量数据），并记录保留时间 t_i ($i=1, 2, \dots, n$)，按照公式 (13) 计算保留时间重复性。

$$D_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{t}} \times 100\% \quad (13)$$

式中： D_j ——第 j 种物质的定性重复性；

t_i ——第 i 次测量的色谱峰保留时间，s；

$\bar{t}$ —— n 次测量色谱峰保留时间的平均值，s；

i ——重复测量次数 ($i=1,2,\dots,n$)。

7.3.13 MS 检测器指标

用微量注射器移取 4-溴氟苯溶液 $1 \mu\text{l} \sim 2 \mu\text{l}$ ，直接注入气相色谱仪分析，用质谱仪得到的 4-溴氟苯关键离子丰度应符合表 1 中规定的标准。若仪器软件不能自动判断 4-溴氟苯关键离子丰度是否符合表 1 标准时，可通过取峰顶扫描点及其前后两个扫描点离子丰度的平均值扣除背景值后获得关键离子峰度，并应符合表 1 标准。背景值的选取可以是 4-溴氟苯出峰前 20 次扫描点中的任意一点，该背景值应是柱流失或仪器背景离子产生的。

7.3.14 质量准确度

仪器开机并调出运行方法，使仪器处于最佳运行状态，使用全氟三丁胺（Perfluorotributylamine, PFTBA）测试仪器，观察并记录质谱图中质荷比为 69 u, 131 u,

264 u、414 u 和 502 u 的质谱峰实测质荷比，有效数值保留到小数点后 2 位。每个质谱峰的强度应不小于 10 个离子数，否则视为无效的质谱峰。重复测试 3 次，分别计算各质谱峰的三次测量平均值 $\overline{M}_{mi}$ ，有效数值保留到小数点后 2 位。根据公式（14）、公式（15）分别计算各质谱峰质量准确度 ΔM_{ai} 。选取各质谱峰质量准确度 ΔM_{ai} 的算术平均值作为仪器的质量准确度 ΔM_a 。

$$\Delta M_a = \frac{\sum_{i=1}^5 \Delta M_{ai}}{5} \quad (14)$$

式中： ΔM_a ——仪器的质量准确度；

ΔM_{ai} ——第 i 个质谱峰的质量准确度（ $i=1,2,\dots,4$ ）。

$$\Delta M_{ai} = \left| \overline{M}_{mi} - M_{ti} \right| \quad (15)$$

式中： ΔM_{ai} ——第 i 个质谱峰的质量准确度（ $i=1,2,\dots,4$ ）；

$\overline{M}_{mi}$ ——第 i 个质谱峰三次测量的平均值；

M_{ti} ——第 i 个质谱峰的理论值。

7.3.15 质量分辨率

仪器稳定后，使用全氟三丁胺测试仪器，观察并记录质谱图中质荷比为 69 u、131 u、264 u、414 u、502 u 的质谱峰的半峰宽，有效数值保留到小数点后 1 位。每个质谱峰的强度应不小于 10 个离子数，否则视为无效的质谱峰。选取各质谱峰半峰宽的最大值作为仪器的质量分辨率。

注：若仪器软件有自动计算半峰宽的功能，则直接从软件中读出半峰宽数值，若无自动计算半峰宽的功能，可通过调谐结果测量并计算半峰宽。

7.3.16 质量稳定性

仪器开机并调出运行方法，使仪器处于最佳运行状态，仪器使用全氟三丁胺测试，观察并记录质谱图中质荷比为 69 u、131 u、264 u、414 u 和 502 u 的质谱峰的实测质荷比，有效数值保留到小数点后 2 位。每个质谱峰的强度应不小于 10 个离子数，否则视为无效的质谱峰。8 小时内重复测试 8 次，每小时内测试 1 次，测试时间间隔均匀分布。根据公式（16）、公式（17）分别计算每个质谱峰每次测量后的实测质荷比与理论值的偏差 $\Delta M_{d(i,j)}$ 。分别选取各质谱峰 ΔM_{di} 中的算术平均值作为各质谱峰的质量稳定性 ΔM_{si} 。选取各质谱峰的质量稳定性 ΔM_{si} 的最大值作为仪器的质量稳定性 ΔM_s 。

$$\Delta M_{si} = \frac{\sum_{j=1}^8 \Delta M_{d(i,j)}}{8} \quad (16)$$

式中： ΔM_{si} ——第 i 个质谱峰的质量稳定性；

$\Delta M_{d(i,j)}$ ——第 i 个质谱峰第 j 次实测后的质量偏差；

$$\Delta M_{d(i,j)} = |M_{m(i,j)} - M_{ti}| \quad (17)$$

式中： $\Delta M_{d(i,j)}$ ——第 i 个质谱峰第 j 次实测后的质量偏差；

$M_{m(i,j)}$ ——第 i 个质谱峰第 j 次的实测质荷比；

M_{ti} ——第 i 个质谱峰的理论值。

8 质量保证

现场样品采集应符合 GB/T 16157 等相关监测规范要求，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；应牢固并有符合要求的安全措施；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。应在企业正常运行条件下采集样品。采样时应保持工况条件和工作参数相对稳定。

9 检测项目

检测项目见表 2。

表 2 检测项目

检测项目		技术要求				检测方法
		I 型仪器		II 型仪器		
		GC-FID	GC-MS	GC-FID	GC-MS	
方法性能指标	仪器检出限	≤2nmol/mol	≤2 nmol/mol	≤20 nmol/mol	≤20 nmol/mol	见 7.3.1
	样品空白	<4 倍仪器检出限	<4 倍仪器检出限	<仪器检出限	<仪器检出限	见 7.3.2
	定量测量重复性	≤15.0%	≤15.0%	≤15.0%	≤15.0%	见 7.3.3
	线性误差	±10.0%	±10.0%	±10.0%	±10.0%	见 7.3.4
	加标回收率	70%以上的测量组分在70%~130%。	70%以上的测量组分在70%~130%	70%~130%	70%~130%	见 7.3.5
仪器性能指标	环境温度影响	±5.0% F.S.	±5.0% F.S.	±5.0% F.S.	±5.0% F.S.	见 7.3.6
	进样流量影响	/	/	±5.0% F.S.	±5.0% F.S.	见 7.3.7
	电压影响	±2.0% F.S.	±2.0% F.S.	±2.0% F.S.	±2.0% F.S.	见 7.3.8
	振动影响	/	/	±2.0% F.S	±2.0% F.S.	见 7.3.9
	仪器间平行性	≤20%	≤20%	≤20%	≤20%	见 7.3.10
	记忆效应	≤2 倍仪器检出限	≤2 倍仪器检出限	≤2 倍仪器检出限	≤2 倍仪器检出限	见 7.3.11
	保留时间重复性	≤3%	≤3%	≤3%	≤3%	见 7.3.12
	MS 检测器指标	/	见表 1	/	见表 1	见 7.3.13
	质量准确度	/	±0.2 u	/	±0.2 u	见 7.3.14

检测项目		技术要求				检测方法
		I 型仪器		II 型仪器		
		GC-FID	GC-MS	GC-FID	GC-MS	
	质量分辨率	/	1 u	/	1 u	见 7.3.15
	质量稳定性	/	±0.2 u/8 h	/	±0.2 u/8 h	见 7.3.16

附 录 A
(规范性附录)

39 种挥发性有机物组分表

I 型仪器检测 39 种挥发性有机物组分目录见表 A.1。

表 A.1 39 种挥发性有机物组分表

序号	中文名	英文名	CAS No.
1	二氟二氯甲烷	Freon 12	75-71-8
2	氯代甲烷	Chloromethane	74-87-3
3	四氟二氯乙烷	Freon 114	76-14-2
4	氯乙烯	Chloroethylene	75-01-4
5	溴代甲烷	Bromomethane	74-83-9
6	氯乙烷	Chloroethane	75-00-3
7	三氯氟甲烷	Freon 11	75-69-4
8	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	75-35-4
9	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2
10	三氟三氯乙烷	Freon 113	76-13-1
11	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	74-34-3
12	顺式-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethylene	156-59-2
13	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3
14	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2
15	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6
16	苯	Benzene	71-43-2
17	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5
18	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5
19	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6
20	顺式-1,3-二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	572-75-6
21	反式-1,3-二氯丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	542-75-6
22	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5
23	甲苯	Toluene	108-88-3
24	1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4
25	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4
26	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7
27	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4
28/29	间/对-二甲苯	m-Xylene/p-Xylene	108-38-3/106-42-3
30	苯乙烯	Styrene	100-42-5
31	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5
32	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6
33	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8
34	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6
35	1,3-二氯苯	m-Dichlorobenzene	541-73-1

序号	中文名	英文名	CAS No.
36	1,2-二氯苯	<i>o</i> -Dichlorobenzene	95-50-1
37	1,4-二氯苯	<i>p</i> -Dichlorobenzene	106-46-7
38	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1
39	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3
