

**DBxx**

广东省地方标准

DB XX/XXX- 20XX

# 电子设备制造业挥发性有机化合物 排放标准

Emission standard of volatile organic compounds of electronic manufacturing

(征求意见稿)

201X-XX-XX 发布

201X-XX-XX 实施

广东省环境保护厅  
广东省质量技术监督局

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 污染源界定与时段划分 .....	4
4.1 污染源界定 .....	4
4.2 时段划分 .....	4
5 污染物排放控制要求 .....	4
5.1 排气筒挥发性有机污染物排放限值 .....	4
5.2 无组织排放监控点挥发性有机污染物浓度限值 .....	5
5.3 排气筒高度与排放速率要求 .....	5
6 污染物监测要求 .....	5
6.1 布点 .....	5
6.2 采样分析 .....	5
6.3 监测工况要求 .....	6
7 实施与监督 .....	6
附录 A (规范性附录) 控制 VOG 排放的生产工艺和管理要求 .....	7
附录 B (资料性附录) 电子专用材料涵盖的产品范围 .....	8
附录 C (资料性附录) 等效排气筒有关参数计算 .....	9
附录 D (规范性附录) VOG 监测方法 .....	10

# 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，加强广东省挥发性有机物（Volatile Organic Compounds，简称 VOCs）污染排放控制，改善区域大气环境质量，促进电子设备制造业工艺和污染治理技术的进步，制定本标准。

本标准规定了电子设备制造业工艺过程挥发性有机物排放浓度限值及排放速率、无组织排放监控点浓度限值、监测要求、电子设备制造业控制 VOCs 排放的生产工艺和管理要求。

本标准为首次发布。

本标准依据 GB/T 1.1-2009 规则进行起草。

本标准为全文强制。

自本标准各时段排放限值实施之日起，替代广东省地方标准《大气污染物排放限值》（DB44/27-2001）中相应的内容。

本标准是对广东省电子设备制造业挥发性有机物排放控制的基本要求。依法批复的环境影响评价文件相关规定严于本标准的，从其规定。

本标准与国家相关污染物排放标准互为补充。本标准发布后，新发布的国家污染物排放标准与本标准适用范围重叠，且重叠部分严于本标准的，或者针对重叠部分新增控制项目的，执行新的国家标准。

本标准由广东省环境保护厅组织制订。

本标准主要起草单位：广东省环境监测中心、华南理工大学

本标准主要协助单位：深圳市环境监测中心站、东莞市环境监测中心站

本标准主要起草人：叶代启、张远东、蔡瑜瑄、何梦林、侯瑞光、张旭东、曾艳华、林志凌、肖景方、吴曾、陈扬达、梁小明。

本标准由广东省人民政府 201 X 年 X 月 X 日批准。

本标准由广东省环境保护厅解释。

# 电子设备制造业挥发性有机化合物排放标准

## 1. 适用范围

本标准规定了广东省辖区内电子设备制造业的挥发性有机物（VOCs）排放控制要求，包括污染源界定与时段划分、污染物排放控制要求、污染物监测要求、实施与监督。

本标准适用于现有电子设备制造业（包括电子专用材料、电子元件、印刷电路板、半导体器件、显示器件及光电子器件、电子终端产品等电子工业企业），以及新建、改建、扩建项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后污染源的VOCs排放控制。

## 2. 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 16297 大气污染物综合排放标准

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 759 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样 /气相色谱 -质谱法

HJ 644 空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样 -热脱附 /气相色谱 -质谱法

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ 734 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/T 38 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法

HJ 583 环境空气 苯系物的测定 固体吸附热脱附 -气相色谱法

HJ 584 环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附 /二硫化碳解吸 -气相色谱法

HJ/T 1 气体参数测量和采样的固定位装置

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 75 固定污染源烟气排放连续监测技术规范（试行）

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

《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）

## 3. 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

电子专用材料 special electronic materials

在半导体集成电路、各种电子元器件（包括有源及无源元器件、激光器件、光通讯器件、发光二极管器件、液晶显示器件等电子基础产品）制造中所采用的特殊材料。本标准中电子专用材料涵盖的产品范围包括半导体材料、覆铜板、电子铜箔、光电子材料、压电晶体材料、电子专用精细化工与高分子材料等，但不包括真空电子材料、磁性材料、电子焊接

材料和电子陶瓷材料。具体产品范围见附录 B。

### 3.2

电子元件 electrical unit

电子电路中具有某种独立功能的单元，可对电路中电压和电流进行控制、变换和传输等。一般包括：电阻器、电容器、电子变压器、电感器、压电晶体、电子敏感元器件与传感器、电接插元件、控制继电器、微特电机与组件、电声器件等产品。

### 3.3

印制电路板 printed circuit board ( PCB )

在绝缘基材上，按预定设计形成印制元件、印制线路或两者结合的导电图形的印制电路或印制线路成品板。印制电路板包括刚性板与挠性板，它们又有单面印制电路板、双面印制电路板、多层印制电路板，以及刚挠结合印制电路板和高密度互连印制电路板等。高密度互连印制电路板，简称 HDI 板。

### 3.4

半导体器件 semiconductor device

利用半导体材料的特殊电特性制造，以实现特定功能的电子器件。包括分立器件和集成电路两大类产品。

### 3.5

光电子器件 photoelectron component

利用半导体光-电子（或电-光子）转换效应制成的各种功能器件。如半导体光电器件中的光电转换器、光电探测器等；激光器件中的气体激光器件、半导体激光器件、固体激光器件、静电感应器件等；光通信电路及其他器件；半导体照明器件等。

### 3.6

显示器件 display device

基于电子手段呈现信息供视觉感受的器件。包括薄膜晶体管液晶显示器件（TN/STN-LCD、TFT-LCD）、场发射显示器件（FED）、真空荧光显示器件（VFD）、有机发光二极管显示器件（OLED）、等离子显示器件（PDP）、发光二极管显示器件（LED）、曲面显示器件以及柔性显示器件等。

### 3.7

电子终端产品 electron terminals products

以采用印制电路板（PCB）组装工艺技术为基础装配的具有独立应用功能的电子信息产品。如通信设备、雷达设备、广播电视设备、电子计算机、视听设备、电子测量仪器等。

### 3.8

清洗过程 cleaning process

为去除电子元件及组件的污染物，用清洗剂对其进行清理、漂洗的过程。

### 3.9

刻蚀过程 etching process

对电子元件及组件衬底表面进行选择性的腐蚀或剥离的过程。

### 3.10

表面涂装 surface coating

为保护或装饰电子元件及组件，在其表面覆以连续膜层的过程。

### 3.11

烘干室 drying room

加热、烘烤使电子元件及组件表面涂料产生聚合、干燥或固化的场所。

### 3.12

挥发性有机物 volatile organic compounds

参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物。

### 3.13

苯系物 benzene homologues

指苯、甲苯、二甲苯（对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯）、三甲苯（1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯）、乙苯及苯乙烯合计。

### 3.14

标准状态 standard state

温度为 273.15 K，压力为 101325 Pa 时的状态。本标准规定的各项标准值，均以标准状态下的干空气为基准。 [GB 16297-1996, 定义 3.1]

### 3.15

最高允许排放浓度 maximum acceptable emission concentration

经处理后排气筒中污染物任何 1 h 浓度不得超过的限值；或指无处理设施排气筒中污染物任何 1 h 浓度平均值不得超过的限值。 [GB 16297-1996, 定义 3.2]

### 3.16

最高允许排放速率 maximum acceptable emission rate

一定高度的排气筒任何 1 h 排放污染物的质量不得超过的限值。

[GB 16297-1996, 定义 3.3]

### 3.17

无组织排放 fugitive emission

不经排气筒的无规则排放。

### 3.18

车间边界浓度 concentration of workshop boundary

企业生产、储存、装卸等车间排风口或门口以外，企业厂界以内的 VOCs 浓度。

### 3.19

无组织排放监控点浓度限值 concentration limit at fugitive emission reference point  
标准状态下，监控点的大气污染物浓度在任何 1 h 的平均值不得超过的值。

### 3.20

排气筒高度 emission pipe 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处的高度。

[GB 16297-1996, 定义 3.10]

## 4 污染源界定与时段划分

### 4.1 污染源界定

现有项目是指本标准实施之日前环境影响评价文件已获批准的建设项目；新建项目是指自本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建、扩建项目。

### 4.2 时段划分

现有项目实施之日起至 2018 年 6 月 30 日止执行第 时段限值，自 2018 年 7 月 1 日起执行第 时段限值；新建项目自本标准实施之日起执行第 时段限值；排放限值、技术与管理规定未划分时段的，则自本标准实施之日起执行第 时段限值。

## 5 污染物排放控制要求

### 5.1 排气筒挥发性有机污染物排放限值

清洗、刻蚀、表面涂装、烘干室排气应安装废气净化装置进行处理，排气筒排放的 VOCs 排放限值应符合表 1 规定。

表 1 排气筒挥发性有机污染物排放限值

污染物	最高允许排放浓度 ( mg/m <sup>3</sup> )		最高允许排放速率 ( kg/h )	
	时段	时段	时段	时段
苯	1	1	0.15	0.10
甲苯	10	5	0.30	0.20
二甲苯	20	10	0.80	0.60
苯系物	30	15	1.00	0.60
VOCs	60	40	2.00	1.20

## 5.2 无组织排放监控点挥发性有机污染物浓度限值

企业无组织排放监控点（厂界和车间边界）挥发性有机污染物浓度限值应符合表 2 的规定。

车间边界仅限于车间外、厂区边界范围内，若出现厂界与车间边界重合情况，无组织排放监控点浓度限值执行车间边界标准。

表 2 无组织排放监控点挥发性有机污染物浓度限值

单位：mg/m<sup>3</sup>

污染物项目	厂界无组织浓度限值	车间边界无组织浓度限值
苯	0.10	0.40
甲苯	1.00	2.40
二甲苯	0.50	1.20
苯系物	1.50	3.00
VOCs	2.00	4.00

## 5.3 排气筒高度与排放速率要求

5.3.1 企业排气筒高度不应低于 15m。不能达到该要求的排气筒，应按表 1 所列排放速率限值的 50% 执行。

5.3.2 排气筒高度除须遵守 5.3.1 的要求外，企业排气筒高度应高出周围 200 m 半径范围的最高建筑 3 m 以上，不能达到该要求的排气筒，应按表 1 所列排放速率限值的 50% 执行。

5.3.3 同时无法满足以上两项要求的排气筒，应按表 1 所列排放速率限值的 50% 执行。

5.3.4 若某排气筒高度高于 15m，其排放速率同样执行表 1 的最高允许排放速率。

5.3.5 企业内有多根排放含 VOCs 废气的排气筒时，两根排放相同污染物（不论其是否由同一生产工艺过程产生）的排气筒，若其距离小于其几何高度之和，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，且排放同一种污染物时，应以前两根的等效排气筒，依次与第三、四根排气筒取等效值。等效排气筒的有关参数计算方法参见附录 C。

## 6 污染物监测要求

### 6.1 布点

6.1.1 生产设施排气筒 VOCs 监测的采样点数目及采样点位置的设置应按照 GB/T 16157、HJ/T 397 执行。

6.1.2 厂界无组织排放监控点的数目及点位设置应按照 HJ/T 55 执行；车间边界无组织监控点设置在车间排风口或门口下风向外 1 米，距离地面 1.5 米以上位置处，监控点的数量不少于 3 个，并选取浓度最大值。无组织排放监测与排气筒 VOCs 监测同时进行。

### 6.2 采样分析

6.2.1 生产设施排气筒应设置按照环境监测管理规定和技术规范的要求设计、建设、维护的永久性采样口，安装符合 HJ/T 1 要求的气体参数测量和采样的固定位装置，并满足 GB/T 16157 规定的采样条件。

6.2.2 排气筒中 VOCs 采样按 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ732、HJ734 以及国家环境保护部的有关规定执行，具体污染物的采样还应根据该污染物的监测方法执行。

6.2.3 排气筒中 VOCs 浓度值是指任何 1 h 浓度平均值，以任何连续 1 h 的采样获得的平均值；或在任何 1 h 以等时间间隔采集 3 个以上样品，并计算平均值。

6.2.4 无组织排放监控点和参照点的采样，一般采用连续 1 h 采样获得的浓度值。

6.2.5 对于排气筒间歇性排放且排放时间小于 1 h，则应在排放时段内实行连续监测，或以等时间间隔采集 3 个以上样品并计平均值；若排气筒间断性排放大于 1 h，则应在排放时段内按 6.2.3 的要求采样；当进行污染事故排放监测时，按需要设置的采样时间和频率，不受上述要求限制。

6.2.6 建设项目环境保护设施竣工验收监测的采样时间和频率、工况按国家相关规定执行。

6.2.7 VOCs 的分析测定按照表 3 规定执行。

表 3 挥发性有机物监测方法

项目	方法名称	标准编号
苯、甲苯、二甲苯	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ732
	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
	环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法	HJ 583
	环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	HJ 584
	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644
	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759
苯系物、VOCs	气相色谱法	附录 D <sup>a</sup>

a：测定方法标准暂参考所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。

### 6.3 监测工况要求

6.3.1 采样期间的工况应与日常实际运行工况相同，对于建设项目环境保护设施竣工验收监测或限期治理后的监测，采样期间的工况不应低于设计工况的 75%。对于监督性监测，不受工况和生产负荷限制。

6.3.2 生产设施应采用合理的通风措施，不得故意稀释排放。在国家未规定单位产品基准排气量之前，暂以实测浓度作为判定是否达标的依据。

## 7 实施与监督

7.1 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

## 附录 A

## (规范性附录)

## 控制 VOCs 排放的生产工艺和管理要求

- A.1 涂料、粘胶剂、有机溶剂等原辅材料宜储存在密封容器中。有机溶剂转移及设备清洗过程中，应尽可能减少 VOCs 排放。废弃的涂料桶、有机溶剂容器桶或胶水桶在移交专门的回收处理机构前，应封盖存储。
- A.2 槽车和储罐之间溶剂转移过程中应该设置蒸汽平衡系统或者废气收集处理等其他等效措施。储罐存储的原辅物料必须密闭管道输送至生产装置。
- A.3 产生 VOCs 废气的工艺线应尽可能设置于密闭工作间内，集中排风并导入 VOCs 控制设备进行处理，达标排放；无法设置密闭工作间的生产线，VOCs 排放工段应设置集气罩、排风管道组成的排气系统，使产生的 VOCs 导入 VOCs 控制设备，达标排放。
- A.4 生产工艺与装备要求、资源能源利用指标、污染物产生指标（末端处理前）、废物回收利用指标和环境管理要求达到行业清洁生产相关要求。
- A.5 利用排气筒排放 VOCs 的污染源，企业应定期监测，监测要求按相关的监测规范执行。
- A.6 密闭排气系统、污染控制设备应与工艺设施同步运转。废气收集装置和治理装置必须按照规范参数条件运行。
- A.7 企业经营者应记录企业环保台账，包括企业使用的含 VOCs 原料名称、厂家、品牌、型号、VOCs 含量、购入量、使用量和库存量，VOCs 治理设施运行风量、时间等主要操作参数以及设备排空、清洗频率等企业 VOCs 产生源头到末端治理的相关信息。

## 附录 B

### (资料性附录)

#### 电子专用材料涵盖的产品范围

本标准中电子专用材料涵盖的产品如下：

- B.1 半导体材料：包括单晶硅棒（片）、单晶锗、砷化镓等；
- B.2 覆铜板：包括刚性覆铜板、挠性覆铜板、金属基覆铜板、印制电路用粘结片等；
- B.3 电子铜箔：包括印制电路用电解铜箔、压延铜箔、合金箔等；
- B.4 光电子材料：包括 LCD、LED、OLED、非线性晶体等所用的材料等；
- B.5 压电晶体材料：包括石英晶棒及晶片、铌酸锂晶棒及晶片、钽酸锂晶棒及晶片、频率片等；
- B.6 电子专用精细化工与高分子材料：包括电子导电浆料等。

附录 C  
(资料性附录)

等效排气筒有关参数计算

C.1 当排气筒 1 和排气筒 2 排放同一种污染物，其距离小于该两个排气筒的高度之和时，应以一个等效排气筒代表该两个排气筒。

C.2 等效排气筒的有关参数计算方法如下。

C.2.1 等效排气筒 VOCs 排放速率，按式 ( C1 ) 计算：

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

式中：Q——等效排气筒 VOCs 排放速率， kg/h；

$Q_1, Q_2$ ——排气筒 1 和排气筒 2 的 VOCs 排放速率， kg/h。

C.2.2 等效排气筒高度按式 ( C2 ) 计算：

$$h = \sqrt{\frac{1}{2}(h_1^2 + h_2^2)} \dots\dots\dots ( C2)$$

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式 ( C3 ) 计算：

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

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)  
VOCs 监测方法

注意：本方法并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全防护措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

### D.1 适用范围

本附录规定了企业有组织排放废气中 VOCs 的监测方法。无组织监控点的 VOCs 监测也可参照本附录中的相关方法执行。

### D.2 方法概述

#### D.2.1 相关的标准和依据

采样方法参考：

- 1) 美国 EPA Method TO-17.
- 2) GB/T 16157 固定源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法。

污染物测定分析方法参考：

- 3) 民用建筑工程室内环境污染控制规范 (2010 年修订) 的附录 E：室内空气中总挥发性有机化合物 (TVOC) 的测定

#### D.2.2 方法的选择

D.2.2.1 本标准的总 VOCs 浓度是指所有 VOCs 浓度的算术和。可以选择以下一种方式实施监测：

- 1) 采用一种监测方法测定所有预期的有机物；
- 2) 采用多种特定监测方法分别测定所有的预期的有机物。

D.2.2.2 应选用表 D.1 所列的监测方法或其它经国家环保部批准适用于本标准的方法。

D.2.2.3 所有的方法应均符合本附录 D.3 的基本要求。

表 D.1 VOCs 的测定方法

项目	方法名称	标准编号
苯、甲苯、二甲苯	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ732
	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
	环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法	HJ 583
	环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	HJ 584
	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644
	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759
苯系物、VOCs	气相色谱法	附录 D <sup>a</sup>

a：测定方法标准暂参考所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。

#### D.2.3 预期有机物的调查

本行业有机废气的具体组成与原材料配方有关。监测时，首先通过调查包括公司名称、原材料、中间体、产品、副产品、生产工艺、排气筒采样孔位置、总有机碳排放浓度等情况，及行业排放标准所列的常见有机污染物，分析有机废气的组成类别、浓度范围、并列出现期的有机物。预期的有机物应占有 VOCs 总量的 80% 以上。

电子工业排放废气中的常见有机物参见表 D.2。

本标准中测定方法适用于排气中的有机物成分已知的情况，如可能存在未知的有机物，应进行必要的预监测，可采用固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法分析，也可采用采样罐采样气相色谱-质谱法分析等，预监测确定各固定污染源废气中挥发性有机物的组分。

表 D.2 电子工业工艺过程排放废气中常见 VOCs 物种

工艺环节	常见有机污染物
清洗过程、刻蚀过程、表面涂装、烘干等	苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、四甲苯、乙苯、丁烷、环己烷、庚烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、异丙醇、丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、2-丁酮、环己酮、甲基戊酮、甲基异丁酮、甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、丁烯醛、甲基丙烯醛、正丁醛、苯甲醛、戊醛、间甲基苯甲醛和乙醛、二甲醚等

### D.3 基本要求

#### D.3.1 测定范围

方法的测定范围是由多方面决定的，如采样体积、吸附剂浓缩、样品稀释、检测器的灵敏度等。有组织排放监测每种有机物的方法检出限不宜高于  $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ ，无组织参照有组织排放下限值。

#### D.3.2 采样

D.3.2.1 采样应符合 GB/T 16157 的规定，具体污染物的采样还应根据该污染物的监测方法执行。

D.3.2.2 监测采样时，收集废气至排气筒的所有生产线应在正常稳定生产状态。

D.3.2.3 如采用不同于方法规定的采样方式，如改变吸附剂，应做论证并符合质量控制/质量保证的要求。

#### D.3.2.4 注意事项

a) 部分废气的温度较高，应考虑温度对采样及监测的影响。若排气筒烟气温度较高，需在采样管前接一段冷凝管。

b) 部分废气的湿度较高，应考虑湿度对采样及监测的影响。若排气筒烟气含水率较高，需在采样管前接干燥装置，如冰水浴小型撞击式水分收集器或半导体制冷除湿装置等。

c) 使用固体吸附采样方法，采样前应估计污染物的浓度和采样体积，不得超过吸附管的穿透量和穿透体积（样气的湿度超过 2~3%，吸附管的吸附量将急剧下降）。

#### D.3.3 分析

采用色谱分析方法时，为得到更佳的结果，可以不限于某种方法的具体要求而选择下属的技术偏离，但所有偏离必须符合质量控制/质量保证的要求。

- 选择不同的溶剂或稀释比例；
- 选择不同的色谱柱；
- 选择不同的色谱分析条件。

#### D.3.4 质量保证和控制

D.3.4.1 应按方法规定的要求执行质量保证和质量控制措施。

D.3.4.2 实际操作偏离方法规定要求的，必须符合方法的基本原则要求。方法没有具体规定的，应参考 GB/T 16157 和本附录 D.4.6 的要求执行。

### D.4 VOCs 监测方法

#### D.4.1 原理

用吸附管采集气体样品，通过热脱附法将吸附的气体注入气相色谱仪进行定性、定量分析。

本方法不能检测高分子量的聚合物、在分析之前会聚合的物质以及在排气筒和仪器条件下蒸汽压过低的物质。可根据实际情况选用一种采样方法，用气相色谱分离定性，并用相应的检测器定量，如：FID,ECD 或 MSD 等。

#### D.4.2 试剂和材料

D.4.2.1 标准气体或液体有机化合物：作为标准的有机物试剂，应为色谱纯，如果为分析纯，需经纯化处理，以保证色谱分析无杂峰。

D.4.2.2 萃取溶剂：色谱纯。

D.4.2.3 气体：载气、高纯空气、氢气、干燥无烃空气。

#### D.4.3 仪器

D.4.3.1 热解析装置：能对吸附管进行热解析，解吸温度、载气流速可调。

D.4.3.2 气相色谱仪

D.4.3.3 色谱柱：根据待分析物质选用合适色谱柱。

D.4.3.4 气体采样器：流量 0~0.5L/min。

D.4.3.5 连接管：聚四氟乙烯材料胶管，用于采样气体管路的连接。

D.4.3.6 吸附管：不锈钢管或玻璃管，内装填吸附剂。见 GB/T 16157 中 9.3.5。

D.4.3.7 转子流量计：用于控制采样时通过气体采样器的气流流量。

D.4.3.8 流量校正器：用于校准采样器和转子流量计的流量。

#### D.4.4 吸附管采样

##### D.4.4.1 采样准备

D.4.4.1.1 采样前，用流量校正器校正气体采样器的流量，在采样期间，用转子流量计控制通过采样器的流速，使其保持恒定。

D.4.4.1.2 吸附管使用前应通氮气加热净化至无杂质峰。

##### D.4.4.2 样品采集

有组织和无组织排放监控点的采样分别依照“6 污染物监测要求”中的 6.1.1 和 6.1.2 部分。若现场大气中含有较多颗粒物，可在采样管前连接过滤头。记录采样时间、采样流量、温度和大气压。

##### D.4.4.3 现场空白样品的采集

将净化后的采样管运输到采样现场，取下聚四氟乙烯帽后立即重新密封，不参与样品采集，并同已采集样品的采样管一同存放。每次采集样品，都应采集至少一个现场空白样品。

#### D.4.5 吸附管样品的分析

##### D.4.5.1 色谱柱的选择

根据预计排放的有机物（种类、浓度），选择一条能提供分离良好的出峰较快的色谱柱。

##### D.4.5.2 色谱操作条件的建立

根据标准、试验确定分析的最优条件，即能使预计分析的物质有良好的分离效果且最短的分析时间

##### D.4.5.3 标准曲线的建立

使用与有机物相应的气体标准或液体标准，选择合适的浓度，每种有机物至少使用 5 个不同标准度点，并各标准样品配制好用微量进样器分别取适量的标准物质到样品管的顶端，用 100 ml/min 的流量通载气 5 min，迅速取下样品管，用聚四氟乙烯帽将样品管两端密封，为标准系列。用热解吸气相色谱法分析吸附管标准系列，各组分的含量（ $\mu\text{g}$  为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

## D.4.5.4 测定

样品及现场空白，按标准系列相同的热解吸气相色谱分析方法进行分析，以保留时间定性、峰面定量。

## D.4.5.5 计算

D.4.5.5.1 按式 ( D<sub>1</sub> ) 计算标准状态下某种挥发性有机物的浓度。

$$C_i = \frac{m_i - m_0}{V_{nd}} \dots\dots\dots ( D_1)$$

式中：

$C_i$ ——标准状态下某种挥发性有机物的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$m_i$ ——样品管中  $i$  组分的量， $\mu\text{g}$

$m_0$ ——未采样管（空白管）中  $i$  组分的量， $\mu\text{g}$

$V_{nd}$ ——标准状态下采样体积， $\text{L}$ ；

D.4.5.5.2 应按式 ( D<sub>2</sub> ) 计算所采样品中总 VOCs 的浓度：

$$C_{\text{总 VOC}} = \sum_{i=1}^n C_i \dots\dots\dots ( D_2)$$

式中：

$C_{\text{总 VOC}}$ ——标准状态下所采样品的总 VOCs 的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

注：1 对未识别峰，可以甲苯计。

2 当与挥发性有机化合物有相同或几乎相同的保留时间的组分干扰测定时，宜通过选择适当的气相色谱柱，或通过更严格地选择吸收管和调节分析系统的条件，将干扰减到最低。

## D.4.6 质量控制和质量保证

## D.4.6.1 回收率实验

在预测和识别所有相关的污染物后，应就相关的污染物对采样系统做适当回收试验。按照吸附管采样法，在采样现场进行回收研究。使用两套完全相同的采样装置，一套加标，另一套不加标。在排气管中或者无组织监控点并列两采样管，采样管应放在同一断面上，相距 2.5Dm。采样前在加标装置的吸附管中加入所有预计的化合物（气态或液态）。加标量应是不加标装置收集量的 40% ~ 60% 左右。两套装置同时采集管道气体，使用相同的仪器和方法分析两套装置采集的吸附管样品。按式 ( D<sub>3</sub> ) 计算每一加标物质的平均回收率 ( R )：

$$R = \frac{(t-u) \times V_s}{S} \times 100\% \dots\dots\dots ( D_3)$$

式中：

R——平均回收率。

t——加标样品测定得浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

u——未加标样品测定的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

$V_s$ ——加标样品的采样体积， $\text{L}$ 。

S——加标物质的质量， $\mu\text{g}$

回收率的可接受范围为  $60\% < R < 120\%$ 。如果 R 值达不到要求，本采样技术不适用。

## D.4.6.2 吸附管采样法的其它要求

D.4.6.2.1 可将两支吸附管串联测试其吸附效率，若后支吸附管的测定结果超过总量（两支管之和）的 10%，则认为已经穿透。

D.4.6.2.2 采样器或流量计应按规定校准。采样后流量变化大于 5%，但不大于 10%，应进行修正；流量变化大于 10%，应重新采样。

D.4.6.3 方法的性能指标

本方法精密度：平行样偏差不大于 10%。本方法准确度：误差不大于  $\pm 10\%$ 。

D.4.6.4 干扰和消除

D.4.6.4.1 定期分析无烃空气或氮气的空白实验以保证分析系统没有被污染。

D.4.6.4.2 高浓度和低浓度的样品或标准物质交替分析时可能出现交叉污染，最好的解决办法是在分析不同类型样品时彻底地清洗 GC 进样器。

D.4.6.4.3 当废气中含水蒸汽较高时，可在吸附采样管前加一个冰水浴小型撞击式水分收集器或半导体制冷除湿装置。水分收集器中的水应同时用 HJ639 分析，含量计入到样品中。

D.4.6.4.4 每个样品的气相色谱分析时间必须足够长，以保证所有峰都能洗脱。