

附件 9

# 《环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》

（征求意见稿）

## 编制说明

《环境空气 甲烷、非甲烷总烃和总烃的测定 气相色谱法》编制组

二〇一六年二月

项目名称：环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定 气相色谱法

项目统一编号：852

承担单位：常州市环境监测中心

编制组主要成员：滕加泉、章建宁、戴玄吏、余益军、李春玉、章霖  
之、杨旭、孙佳、祁红娟

标准所技术管理负责人：谭玉菲

标准处项目负责人：张 朔

## 目 录

<b>1</b>	<b>项目背景</b> .....	<b>1</b>
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
<b>2</b>	<b>标准修订的必要性分析</b> .....	<b>3</b>
2.1	环境空气中非甲烷总烃和甲烷的环境影响.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	5
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	5
<b>3</b>	<b>国内外相关分析方法研究</b> .....	<b>7</b>
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2	国内相关分析方法研究.....	8
<b>4</b>	<b>标准制订的基本原则和技术路线</b> .....	<b>12</b>
4.1	标准制订的基本原则.....	12
4.2	标准制订的技术路线.....	12
<b>5</b>	<b>方法研究报告</b> .....	<b>15</b>
5.1	方法研究的目标.....	15
5.2	方法原理.....	15
5.3	试剂和材料.....	15
5.4	仪器和设备.....	18
5.5	样品.....	19
5.6	分析步骤.....	19
5.7	结果计算与表示.....	20
5.8	检出限、精密度和准确度.....	20
<b>6</b>	<b>方法验证</b> .....	<b>21</b>
6.1	方法验证方案.....	22
6.2	方法验证过程.....	23
6.3	方法验证结论.....	23
<b>7</b>	<b>与开题报告的差异说明</b> .....	<b>24</b>
<b>8</b>	<b>参考文献</b> .....	<b>24</b>
	<b>附件一 方法验证报告（毛细管柱测定）</b> .....	<b>25</b>
	<b>附件二 方法验证报告（填充柱测定甲烷）</b> .....	<b>39</b>

# 《环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

(1) 2007年7月26日,原国家环境保护总局发布了《关于开展2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》(环办函〔2007〕544号),向常州市环境监测中心下达了《环境空气 非甲烷总烃的测定 气相色谱法》标准编制任务,项目统一编号为852。

(2) 本标准制订任务的承担单位为常州市环境监测中心。

#### 1.2 工作过程

##### (1) 成立标准编制小组

本标准任务下达后,常州市环境监测中心成立标准编制组。小组成员为从事多年环境监测的高级工程师及工程师,具有从事总烃、非甲烷总烃以及有机污染物分析的相关工作经验及完成该课题的能力。

##### (2) 查询国内外相关标准和文献资料

标准编制组及时查阅国内外相关资料(包括ISO、EPA、ASTM、JIS、EU以及国内的标准),认真研究了相关标准检测方法,并在文献资料调研的基础上拟定标准方法修订的基本原则、方法和技术依据,确定了本标准应该成为适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的环境空气中甲烷和非甲烷总烃测定的标准方法的目标。

标准编制组经过大量文献调研和基础实验,确定了标准方法的各项特性参数,编制完成了《环境空气 非甲烷总烃的测定 气相色谱法》标准开题报告和标准方法草案,并报请国家环境保护部科技标准司组织专家对标准开题报告和标准草案进行开题论证。

##### (3) 开题论证,确定标准制订的技术路线

2010年10月,环保部环境标准研究所在北京召开了《环境空气 非甲烷总烃的测定 气相色谱法》开题论证会,组织有关专家对本标准开题报告的技术路线和编制内容进行了详细认真的评审。论证委员会通过该标准的开题论证,提出了如下4项修改意见和建议:

①按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作;

②注意与相关环保标准的衔接;

③将标准名称修改为“环境空气 甲烷与非甲烷总烃的测定 气相色谱法”，结果表示以甲烷计；

④采用不同浓度水平的统一标准物质，用填充柱与毛细管柱进行准确度、精密度验证。

(4) 开展实验研究工作，组织方法验证

2011年，按照开题报告评审要求，进行方法的补充实验，整理汇总了实验数据，进行了数据分析工作，编制完成了标准征求意见稿。

本标准中甲烷和非甲烷总烃测定涉及到填充柱与毛细管柱两种方式，而实验室一般多具备其中之一，因此联系组织了分别采用毛细管柱和填充柱分离检测环境空气中甲烷和非甲烷总烃的2组有资质实验室，分别于2012年9月和2012年11月完成毛细管柱和填充柱测定环境空气中甲烷和非甲烷总烃的实验室验证工作，并分别于2012年10月和2012年12月完成毛细管柱和填充柱测定环境空气中甲烷和非甲烷总烃验证汇总报告的编制。

采用毛细管柱分离测定甲烷和非甲烷总烃的6家验证实验室分别是江苏省环境监测中心、苏州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、南通市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、常州市武进区环境监测站；采用填充柱测定甲烷和非甲烷总烃的6家验证实验室分别为南京市环境监测中心站、江阴市环境监测站、南京市溧水区环境监测站、苏州国环环境检测有限公司、常州市武进区环境监测站和南京白云化工环境监测有限公司。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

在实验室内开展相关实验研究工作和实验室间方法验证工作基础上完善编写完成了《环境空气 甲烷与非甲烷总烃的测定 气相色谱法》标准方法文本(征求意见稿)和编制说明（征求意见稿），并提交审核。

(6) 根据标准研讨会意见进行整合

2014年2月27日，环保部科技标准司在北京召开了关于本项目以及《固定污染源废气甲烷的测定 气相色谱法》（2013-27）的讨论会，讨论委员会建议“常州市环境监测中心承担852标准名称改为《环境空气 甲烷、非甲烷总烃和总烃的测定 气相色谱法》，并替代《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（HJ 604-2011）；中国环境监测总站承担2013-27标准名称改为《固定污染源废气 甲烷、非甲烷总烃和总烃的测定 气相色谱法》，并替代《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》（HJ/T 38-1999）”。

根据专家意见，在原有工作基础上，整合HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定气相色谱法》的内容以及验证报告，重新编制了《环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》标准方法文本(征求意见稿)和编制说明。

## (7) 专家函审

2015年7月, 按要求开展了本项目的专家函审工作, 专家技术审核后建议修改后征求意见, 修改意见主要有:

①对方法文本中适用范围、原理、校准曲线建立、精确度和准确度等方面的文字描述进行完善;

②高纯氮气在总烃柱中的响应问题, 判断是否须进一步除烃后作为稀释气;

③将载气氮气纯度由99.99%改为99.999%;

④在编制说明中补充验证实验室的色谱柱、实验室用气等方面情况。

根据专家修改意见, 编制组补充实验, 对《环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(征求意见稿)和编制说明进行了进一步修改完善。

## 2 标准修订的必要性分析

### 2.1 环境空气中非甲烷总烃和甲烷的环境影响

#### (1) 甲烷的基本理化性质。

甲烷是最简单的烃, 分子式 $\text{CH}_4$ , 是促成大气温室效应的气体之一, 来源于自然产生和人类活动的排放, 如牲畜养殖、水稻种植、垃圾填埋、堆肥、沼气、生物质的燃烧、天然气的提取和运输等。

甲烷的国标编号 21007, CAS号 74-82-8, 英文名称 methane, 别名沼气, 无色无臭气体, 分子量 16.04, 蒸汽压 53.32 kPa/-168.8℃, 闪点-188℃, 熔点 -182.5℃, 沸点-161.5℃, 微溶于水, 溶于醇、乙醚, 相对密度(空气=1)0.55, 危险标记 4, 易燃, 主要用作燃料和用于炭黑、氢、乙炔、甲醛等的制造。甲烷在自然界的分布很广, 是最简单的有机物, 是天然气、沼气、油田气及煤矿坑道气的主要成分。

#### (2) 甲烷的环境影响

甲烷对人基本无毒, 在环境空气中浓度基本稳定; 浓度过高时, 空气中氧含量明显降低, 使人窒息, 当空气中甲烷达 25%-30%时, 可引起头痛、头晕、乏力、注意力不集中、呼吸和心跳加速、共济失调, 若不及时远离, 可致窒息死亡。

甲烷是一种温室气体。分析显示, 以单位分子数而言, 甲烷的温室效应是二氧化碳的 25 倍。因为大气中已经具有相当多的二氧化碳, 所以许多波段的辐射早已被吸收殆尽, 因此大部分新增的二氧化碳只能在原有吸收波段的边缘发挥其吸收效应, 相反地, 一些数量较少的温室气体, 如甲烷, 对那些尚未被有效拦截的波段有大量的吸收。

#### (3) 总烃和非甲烷总烃的基本含义

总烃和非甲烷总烃 (Non-Methane Hydrocarbon, NMHC) 是环境监测领域常用的指标, 多用来指示空气和废气中有机污染的综合指标, 《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ/T 38-1999)中规定非甲烷总烃为“除甲烷以外的碳氢化合物(其中主要是 $\text{C}_2\text{-C}_8$ )的总称, 在该标准规定的条件下所测得的非甲烷总烃, 是于气相色谱氢火焰离子化检测器 (FID) 有明显响应的除甲烷以外碳氢化合物总量, 以碳计<sup>[2]</sup>”。该标准分析方法分别测定样

品中总烃和甲烷含量，两者之差得到非甲烷总烃，基准物为甲烷和丙烷混合标准气。

非甲烷总烃是一个综合指标，其测定范围是一大类混合物，而不是某一种具体污染物，并且其组成与当地的源、汇以及气象条件密切相关。张俊刚等对 2006 年每周北京气象塔大气中非甲烷烃(NMHC)数据进行了分析和研究，发现烷烃和芳香烃是大气中最丰富的组分，用正矩阵因数分解(PMF)模型解析出 5 个非甲烷烃可能来源，分别是汽车尾气、汽油挥发、工业排放、燃烧源和植物排放，贡献率分别为 36.0%、26.3%，其他排放源为工业排放(23.1%)、燃烧源(10.1%)、植物排放(4.6%)；由于源、汇以及气象条件的影响，PMF 解析出的各排放源贡献也表现出明显的季节变化。

HJ/T 38-1999 中规定非甲烷总烃是除甲烷以外的碳氢化合物（其中主要是 $C_2-C_8$ ）的总称，而在环境监测实践中发现非甲烷总烃除了含有碳氢化合物外，还包括醇、醛、酸、酯、酮等碳氢化合物衍生物<sup>[2]</sup>，以及 $C_8$ 以上挥发性有机物质，方法测定的信号为环境空气中挥发性有机化合物在氢火焰离子化检测器（FID）上的综合响应<sup>[3]</sup>，方法测定物为环境空气中挥发性有机化合物。

FID对烃类的相对质量响应值（ $S_m$ ）基本上是相等的。对含杂原子有机物，如含氧、硫、氮、卤素等化合物，其 $S_m$  低于相应的烃类，对这些化合物定量必须要校正<sup>[4]</sup>。“总烃”信号是不同种类带有碳氢结构化合物在氢火焰离子化检测器（FID）上的综合响应，由于每一种化合物的离子化效率不同，带有不同官能团的化合物在氢火焰离子化检测器（FID）响应值不一致<sup>[5]</sup>，含有多个杂原子的化合物相对质量响应值较小，如二硫化碳，在FID上响应很小，这也带来非甲烷总烃低估有机污染的可能性。

#### （4）总烃和非甲烷总烃的环境影响

由于总烃和非甲烷总烃是一个综合指标，是一大类物质的合集，不同时间地点的总烃和非甲烷总烃具体组成不尽相同，各化合物之间的复合作用不明，因此对人体健康的影响也有所变化。大体的危害如下：影响中枢神经系统，出现头晕、头痛、无力、胸闷等症状；感觉性刺激，嗅味不舒适，刺激上呼吸道及皮肤；影响消化系统，出现食欲不振、恶心等；怀疑性危害：局部组织炎症反应、过敏反应、神经毒性作用。能引起机体免疫水平失调，严重时可损伤肝脏和造血系统，出现变态反应等。

总烃和非甲烷总烃浓度高，一般说明空气或者废气中有机污染物含量高，超过一定浓度，除直接对人体健康有害外，在一定条件下经日光照射还能产生光化学烟雾，对环境和人类都造成进一步危害。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

### (1) 环境质量标准对甲烷、总烃和非甲烷总烃项目监测要求

我国目前尚未颁布甲烷、总烃和非甲烷总烃的全国性环境空气质量标准，地方中河北省已出台地方标准《环境空气质量 非甲烷总烃限值》(DB13/1577-2012)规定非甲烷总烃的一级、二级标准限值（标准状态下小时均值）分别为 $1.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $2.0 \text{ mg/m}^3$ ，分别对应于GB 3095-2012《环境空气质量标准》中的一类区和二类区。

### (2) 环境保护重点工作涉及的甲烷、总烃和非甲烷总烃项目监测要求

当今世界面临的全球性问题即包括全球气候变暖，环境空气中温室气体含量提高是重要原因之一，甲烷作为重要的温室气体，有必要进行规范的监测监控。

总烃和非甲烷总烃是综合性指标，可以作为其他具体污染物指标的补充。由于人为排放，环境空气中挥发性有机物含量有所增长，如对每种化合物进行定性、定量分析，则耗时长、成本高，通过测定总烃、非甲烷总烃的含量进行指示环境空气中挥发性有机物情况，则是很好的替代方案。环境空气中甲烷和非甲烷总烃测定方法标准的制订，可以为后续环境空气中甲烷与非甲烷总烃环境质量标准制订提供了前期技术支撑。

## 2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

### (1) 现行方法标准存在的问题

现行的《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》(HJ604-2011)规定了环境空气中总烃的测定方法，保留了填充柱，也加入了目前较为普遍的毛细管柱，本次修订是按照环保部科技标准司于2014年2月27日召开的讨论委员会的建议“常州市环境监测中心承担 852 标准名称改为《环境空气 甲烷、非甲烷总烃和总烃的测定 气相色谱法》，并替代《环境空气 总烃的测定气相色谱法》(HJ604-2011)”，将测定指标总烃扩展为总烃、甲烷和非甲烷总烃，适用范围仍为环境空气。

目前非甲烷总烃的监测主要依据 HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》开展，适用固定污染源有组织排放和无组织排放的非甲烷总烃测定，而环境空气中非甲烷总烃监测方法标准尚未出台，另外甲烷的分析虽然被包含在非甲烷总烃的分析过程中，但没有明确的方法依据，因此《环境空气 甲烷、非甲烷总烃和总烃的测定 气相色谱法》的制定将有利于解决这些问题，方便实际工作使用。

### (2) 甲烷与非甲烷总烃分析仪器、设备、方法等方面最新进展

甲烷和非甲烷总烃分析依靠气相色谱仪开展，气相色谱仪朝更高灵敏度、更高选择性、更方便快捷的方向发展，主要体现在以下几点：①毛细管柱色谱柱等到越来越广泛地应用。

新的 PLOT 柱出现，为分离小分子烃类如甲烷乙烯等提供了极好的条件，得到了新的应用；②自动化程度进一步提高，特别是 EPC（电子程序压力流量控制系统）技术已作为基本配置在许多厂家的气相色谱仪上安装，从而为色谱条件的再现、优化和自动化提供了更可靠更完善的支持；③全二维气相色谱（GC×GC）的出现。GC×GC 技术是近两年出现并飞速发展的气相色谱新技术，样品在第一根色谱柱上按沸点进行分离，通过一个调制聚焦器，每一时间段的色谱流出物经聚焦后进入第二根细内径快速色谱柱上按极性进行二次分离，得到的色谱图经处理后应为三维图。

除烃空气是非甲烷总烃分析的重要材料，其制备获取的发展历程如下：

1994 年，原国家环境保护总局《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（GB/T 15263-94）中除烃空气的获得是通过自制除烃装置高温净化得到。自制除烃装置为内装催化剂不锈钢 U 型管，催化剂为钯-6201 催化剂，净化温度为 450~500 °C。这被沿用到《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（HJ604-2011）中。

1997 年，原国家化工部《气体中总烃的测定 火焰离子化法》（GB/T 8984.3-1997）与《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（GB/T 15263-94）中氧气净化是通过净化装置高温净化的。净化装置为铂、钯氧化铝载体，净化温度为 350 °C。

1999 年，原国家环境保护总局《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》（HJ/T 38-1999）中除烃空气的获得是通过自制除烃装置高温净化得到。自制除烃装置为内装催化剂不锈钢 U 型管，催化剂为钯-6201 时，净化温度为 450~500 °C；催化剂为四氧化三钴时，净化温度为 750 °C。

目前，除烃空气通过商业化购买可以获得，比如国家标准物质研究中心。

除烃空气还可通过商业化的零气发生器设备来制得。零级空气是通过催化裂解压缩空气而产生。压缩空气被输入加热催化塔中，将碳氢化合物转变为二氧化碳和水，产出低于 0.1 ppm 烃类化合物的零级空气。零级空气发生器结合进口、出口过滤器，能除去所有悬浮液、粒径大于 0.01 微米的微尘颗粒。

甲烷与非甲烷总烃分析方法最新进展：

国外，非甲烷总烃分析方法主要使用液氮等制冷剂冷冻固定环境空气中气态有机物，而甲烷和氧气未被制冷剂固定而被除去，然后升温，被固定的有机物气化，直接进入气相色谱仪的氢火焰离子化检测器（FID）分析，如下节 USEPA METHOD TO-12 和（ASTM）D5953M-96(2009)两项标准方法所述。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

##### (1) 国外相关甲烷与非甲烷总烃分析方法的特点、应用情况

标准编制组检索国际标准化组织 (ISO)、美国环境保护署 (EPA)、美国材料与试验协会 (ASTM)、日本标准化组织 (JIS)、欧盟 (EU) 等有关环境空气中非甲烷总烃的分析方法标准, 检索到美国环保署 (USEPA)、美国材料与实验协会 (ASTM) 等颁布了类似标准 (表 3-1)。

美国环保署 (USEPA) 制定的《环境空气 非甲烷有机物的测定 低温预浓缩/直接火焰离子化检测法》(METHOD TO-12: Method for the Determination of Non-Methane Organic Compounds (NMOC) in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration and Direct Flame Ionization Detection (PDFID)), 非甲烷有机物定义为“除甲烷外, 能被氢离子化检测器 (FID) 所测定的所有有机物”, 该标准使用六通阀进样, 以液氮/液氧冷却捕集阱到-183 °C以下, 有机物通过冷凝或者吸附被富集在冷却捕集阱中, 但甲烷、氮气、氧气等却可直接通过捕集阱, 然后经氦气反吹除去, 再升温冷却捕集阱到约 90 °C, 气化冷凝吸附在捕集阱中的有机物, 不经色谱柱直接接入氢火焰离子化检测器 (FID) 分析。该方法以丙烷为标准气, 以碳计, 计量单位为ppmC, 通过分析“零气”来消除样品之间干扰。

美国材料与试验协会 (ASTM) 颁布的《用低温预富集和直接火焰离子检测法测定环境空气中非甲烷有机化合物 (NMOC) 的试验方法》(D5953M-96(2009): Standard Test Method for Determination of Non-Methane Organic Compounds (NMOC) in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration and Direct Flame Ionization Detection Method (Metric)<sup>1)</sup>与USEPA METHOD TO-12 基本一致相似, 非甲烷有机化合物定义为除甲烷和蒸汽压大于 0.01 kpa (20 °C) 的有机物外, 能被氢离子化检测器 (FID) 所测定的所有有机物, 使用六通阀进样, 以低温冷却方法去除甲烷、氮气、氧气等, 重新升温气化捕集的有机物直接进氢火焰离子化检测器 (FID) 分析, 以丙烷为标准气, 以碳计, 计量单位为ppmC, 通过分析“零气”来消除样品之间干扰。

##### (2) 国外甲烷与非甲烷总烃分析方法的发展趋势

非甲烷总烃分析方法主要使用液氮等制冷剂冷冻固定有机物, 而甲烷和氧气未被制冷剂固定, 进而被除去, 然后升温冷却捕集阱, 被固定的有机物气化, 直接进入氢火焰离子化检测器 (FID) 分析; 由于甲烷被反吹去除, 所以甲烷的含量未被定量。

##### (3) 与本方法标准的关系

考虑到采用色谱柱分离甲烷方式比USEPA METHOD TO-12和(ASTM)D5953M-96(2009)中采用的低温预富集更容易实现,同时与我国现有的标准以及环境监测实践保持延续性,因此本方法采用特定色谱柱分离出甲烷进行定量,然后以空柱定量总烃,两者差为非甲烷总烃。

本方法与 USEPA METHOD TO-12、(ASTM) D5953M-96(2009)均采用 FID 检测器,将未经分离的有机物混合物在 FID 上的综合响应值作为定量基础,这是最主要的共通之处。

与USEPA METHOD TO-12和(ASTM) D5953M-96(2009)相比,本方法与USEPA METHOD TO-12和(ASTM) D5953M-96(2009)有以下区别:① USEPA METHOD TO-12和(ASTM) D5953M-96(2009)采用低温冷却去除甲烷、氧气、氮气,测得非甲烷有机物含量;本方法则采用能分离甲烷的色谱柱,定量出甲烷含量再扣除,得到非甲烷总烃含量;② USEPA METHOD TO-12和(ASTM) D5953M-96(2009)直接将反吹去除甲烷、氧气、氮气后重新气化的有机物直接引入氢火焰离子化检测器(FID)检测,本方法则经过空柱再引入FID检测器;③ USEPA METHOD TO-12和(ASTM) D5953M-96(2009)以丙烷为标准气体,本方法则以甲烷为标准气体。

### 3.2 国内相关分析方法研究

(1) 国内甲烷、总烃和非甲烷总烃分析方法的特点、应用情况

我国尚无明确的环境空气中甲烷监测方法标准,农业行业标准 NY/T 1700-2009《沼气和甲烷和二氧化碳的测定 气相色谱法》涉及到甲烷的分析。

国内已有监测规范中,《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ/T 38-1999)、HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》与总烃和非甲烷总烃分析密切相关。国内相关分析方法见表 3-2。

HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》适用固定污染源有组织排放和无组织排放的非甲烷总烃测定,用双柱双氢火焰离子化检测器(FID)气相色谱仪,注射器直接进样,分别测定样品中的总烃和甲烷含量,以两者之差得非甲烷总烃含量。同时以除烃空气求氧的空白值,以扣除总烃色谱峰中的氧峰干扰。当进样量为 1 mL,方法的检出浓度为  $0.04 \text{ mg/m}^3$ ,定量测定浓度范围  $0.12 \text{ mg/m}^3$ - $32 \text{ mg/m}^3$ 。

HJ 604-2011《环境空气 非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(即修订前本标准)使用全玻璃注射器采样、使用注射器或者阀进样,检测器为氢火焰离子化检测器(FID),分析结果以甲烷计。

《空气和废气监测分析方法》(国家环境保护总局 第四版) 6.1.5“总烃和非甲烷烃”中规定了 3 种方法。方法一(6.1.5.1):使用净化空气求出空白值,从总烃峰中扣除,以

消除氧的干扰；方法二（6.1.5.2）：以氮气为底气的标准气体中加入纯氧，使标准气与样品气包括相同的氧峰，可以消除氧峰的干扰；方法三（6.1.5.3）：使用TDX-01 吸附采样管，非甲烷烃被吸附，在 240℃加热解析，导入气相色谱仪，用火焰离子化检测器（FID）测定。方法一和方法二的检出限为 0.2 ng（以甲烷计，仪器噪声的 2 倍，进样量 1 mL），方法三最低检出浓度为 0.02 mg/m<sup>3</sup>，以正戊烷计。

## （2）与本方法标准的关系

本方法标准技术路线基于 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定气相色谱法》，延续了 HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》中双柱双检测器、定量方式、部分进样方式以及除烃空气制备等的思想，吸收了《空气和废气监测分析方法》（第四版）中阀进样等部分内容。

表 3-1 适用环境空气中甲烷、非甲烷总烃分析的国外标准汇总表

发布机构	标准全名及中文参考译名	适用范围和方法原理	采样方法与前处理	方法特性
美国环保署 USEPA	Method TO-12: Method for The Determination of Non-Methane Organic Compounds (NMOC) In Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration and Direct Flame Ionization Detection(PDFID) 环境空气-非甲烷有机物的测定-低温预浓缩/直接火焰离子化检测法	适用环境空气，采样罐采样，六通阀进样，冷冻预浓缩，去除环境空气中的甲烷、氮气、氧气等，再加热气化后经 FID 直接检测环境空气中的非甲烷有机物	苏玛罐采样，冷冻预浓缩-高温气化	丙烷为标准气，以 ppmC、ppbC 为计量单位，曲线每天用标准点校准，每个样品分析两次，取平均数，相对标准偏差≤5%
国际标准化组织 ISO	ISO 14965:2000 Air quality- Determination of total non-methane organic compounds-Cryogenic preconcentration and direct flame ionization detection method 环境空气-非甲烷有机物的测定-低温预浓缩/直接火焰离子化检测法	适用环境空气，和 EPA TO-12 的技术路线基本一致	苏玛罐采样，冷冻预浓缩-高温气化	以丙烷含量为 1~100ppm(3-300ppmC) 的空气为校准气，以 ppbC 为计量单位，3 次分析的相对标准偏差小于 3%
美国材料与试验协会 ASTM	D5953M-96(2009): Standard Test Method for Determination of Non-Methane Organic Compounds (NMOC) in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration and Direct Flame Ionization Detection Method (Metric) 用低温预富集和直接火焰离子检测法测定环境空气中非甲烷有机化合物 (NMOC) 的试验方法	适用环境空气、室内空气、工作场所空气非甲烷有机化合物，和 EPA TO-12 的技术路线基本一致	苏玛罐采样，冷冻预浓缩-高温气化	丙烷为标准气，以 ppmC、ppbC 为计量单位，曲线每次用 2—3 个标准点校准（含零点），每个样品分析两次，取平均数，相对标准偏差≤10%

表 3-2 非甲烷总烃分析方法标准国内汇总表

序号	标准名称	适用范围	基本过程	方法特性
1	NY/T 1700-2009《沼气中甲烷和二氧化碳的测定 气相色谱法》	适用于沼气	玻璃注射器采样，六通阀进样，以填充 TDX-02 (TDX-01) 的填充柱分离，TCD 检测沼气中的甲烷和二氧化碳	甲烷在沼气的含量范围两次独立测定结果的绝对差不大于 0.30%
2	HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》	固定污染源有组织排放和无组织排放的非甲烷总烃的测定	真空采样器或玻璃注射器直接采样，注射器直接进样，用双柱双 FID 分别测定总烃和甲烷的含量，以得到非甲烷总烃的含量	非甲烷总烃检出限 $0.04\text{mg}/\text{m}^3$ (以碳计，进样 $1\text{mL}$ )，定量测定浓度范围 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ - $32\text{mg}/\text{m}^3$
3	总烃和非甲烷烃测定方法一 (B) (《空气和废气监测分析方法》第四版 6.1.5.1)	/	玻璃注射器采样，六通阀进样，双柱双 FID，直接进样，分别测定总烃和甲烷的含量，以得到非甲烷总烃的含量	$0.2\text{ng}$ (以甲烷计，仪器噪声的 2 倍，进样量 $1\text{mL}$ ，折算为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ )
4	HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》	环境空气中总烃测定	玻璃注射器直接采样，注射器直接进样，空柱、FID 检测器，直接进样，测定空气中总烃含量	总烃检出限 $0.04\text{mg}/\text{m}^3$ (以甲烷计，进样 $1\text{mL}$ )

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术 导则》(HJ 168-2010)要求,既参考了国外最新的标准、方法、技术要求和相关文献,又考虑国内现有监测机构监测能力和实际情况,同时确保了所编制标准的科学性、先进性、可行性和可操作性,并满足了以下要求内容:

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求;
- (2) 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求;
- (3) 方法具有普遍适用性,易于推广使用。

### 4.2 标准制订的技术路线

- (1) 标准拟采用的分析测试技术方案的理由

基本技术路线的确定:通过国内外相关标准、文献的搜集、比较,确定以HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》、HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》和“总烃和非甲烷烃测定方法一(B)”(《空气和废气监测分析方法》第四版6.1.5.1)的思路为本标准制修订的基本技术路线,即采用取样设备采集样品气体储存于样品容器中,从样品容器中取部分气体直接注入配置氢火焰离子化检测器的气相色谱仪,测定甲烷和总烃的含量,两者的差值为非甲烷总烃。既保持原有监测方法的延续性,同时仪器配置符合多数基层环境监测部门实际状况,便于推广。

采样方式和样品保存方式研究:基本沿用HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》的相关规定,鉴于部分先进环境监测机构已采用其他采样方式,本标准保留了针对新技术的接口,通过验证性能满足要求即可适用。

标准气体的选择:美国环保署(USEPA)制定的《环境空气 非甲烷有机物的测定 低温预浓缩/直接火焰离子化检测法》(METHOD TO-12),美国材料与试验协会(ASTM)颁布的《用低温预富集和直接火焰离子检测法测定环境空气中非甲烷有机化合物(NMOC)的试验方法》(D5953M-96(2009))等采用丙烷作为标准气体与其低温预浓缩的前处理有关,在本标准拟采用的基本路线中已选定采用色谱分离测得甲烷含量,且烃类物质在FID检测器中响应有“碳数”规则,甲烷和丙烷的单位浓度响应应非常接近(后期实验也证明FID单位浓度响应差距在3%左右),在相同条件下,甲烷、丙烷以碳计,无明显差异,因此以甲烷或以甲烷丙烷混和气作为标气没有区别。因此,选用甲烷作为标准气,简单实用、效率高,易于推广。

色谱柱的选择：本标准在保留填充柱的同时，增加了毛细管柱，这与目前环境监测的实践相一致。

HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》采用的色谱柱是不锈钢空柱或玻璃微珠填充柱作为总烃柱，GDX-104高分子多孔微球填充柱作为甲烷柱。“总烃和非甲烷烃测定方法一（B）”（《空气和废气监测分析方法》第四版6.1.5.1）采用GDX-502高分子多孔微球填充柱作为甲烷柱，填充柱有着柱容量大、价格低、耐用的优点，因此在标准中予以保留。

在环境监测实践中，毛细管柱已经非常成熟，大口径毛细管柱有较高的柱效、理想的表面惰性、接近填充柱的负荷量、较长的柱寿命及较快的分析速度，能得到比填充柱更为有效的分离，提高效率 and 节省投入。在大量常规分析中大口径毛细管柱将会普遍地替代填充柱，广泛应用于气相色谱分析领域。新的PLOT柱出现，为分离小分子烃类如甲烷乙烯等提供了极好地条件，得到了广泛的应用。

定量方式的选择：HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》和HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》都同时有标准曲线定量和单点定量两种方式，本标准制修订中将这两种定量方式都予以保留。

结果计量方式的选择：为了保持与相关环保标准的衔接，非甲烷总烃计算结果以碳计。

### （2）今后国内环境监测工作应用拟采用的分析测试技术方案前景分析

本分析测试方法对采样工具（针筒）要求相对简单；对分析仪器及检测器（GC-FID）无特殊要求；无需前处理过程，分析过程简易快速，方法检出限、精密度和准确度都完全达到环境管理需求。

目前，国内境监测系统基本配备了相关仪器设备（气相色谱仪），一般配备有氢火焰离子化检测器（FID）。因此，今后国内环境监测系统应用本标准的分析测试方案进行环境空气中甲烷、总烃和非甲烷总烃的监测，所需要投入的设备少，开发资金不多，项目形成能力时间较短，能较快地为环境管理提供技术支撑。

### （3）技术路线图

本标准修订的技术路线图，见图 4-1。

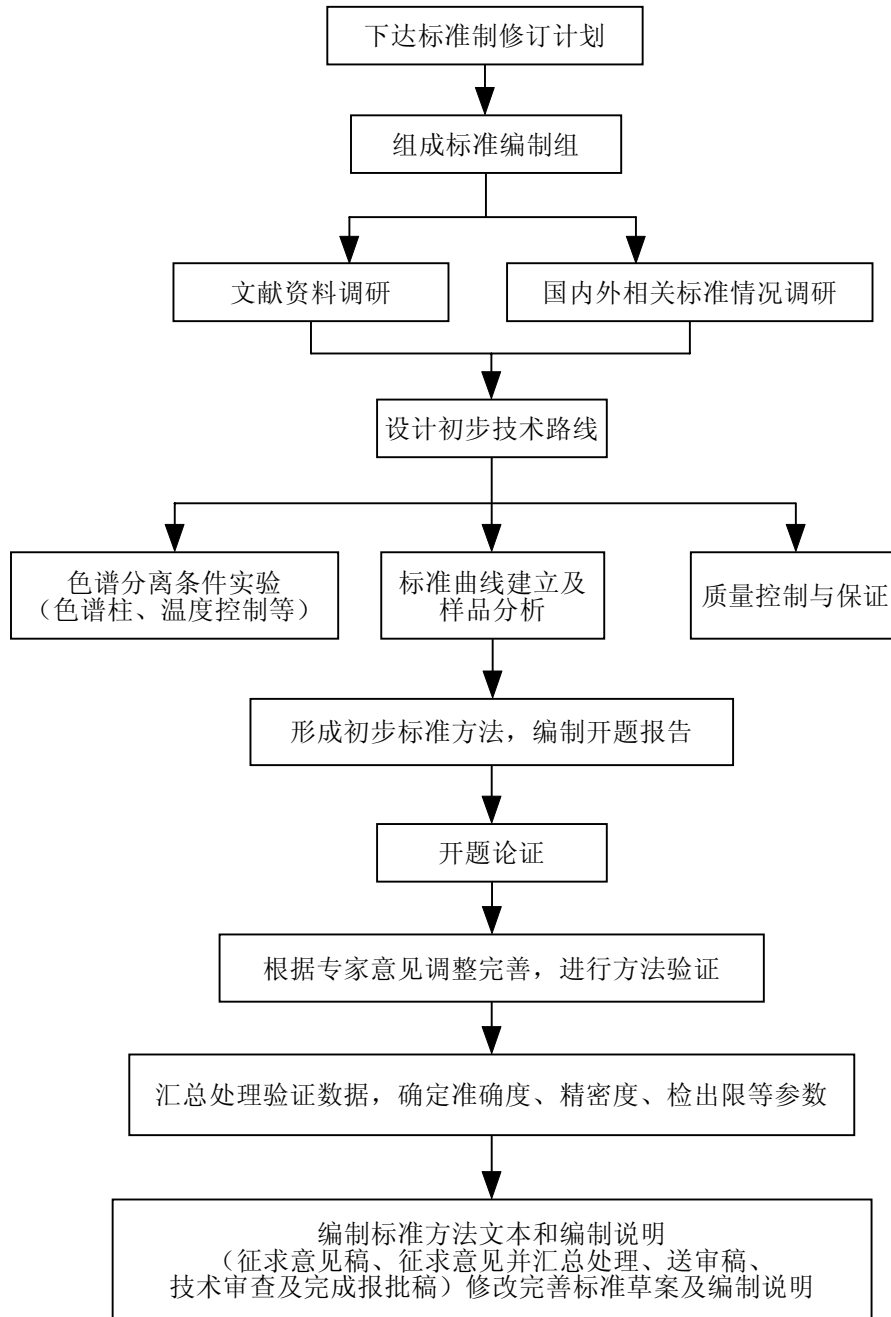


图 4-1 《环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》制定的技术路线图

### 4.3 对原标准的修订内容

根据环保部科技标准司于 2014 年 2 月 27 日在北京召开的专家咨询会专家意见，本项目标准名称改为《环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》，并替代 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》。本标准在现 HJ 604-2011 基础上，新增了有关甲烷和非甲烷总烃测定的内容，有关总烃的测定无修改，沿用 HJ 604-2011。

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

#### (1) 方法标准适用的环境要素、被测对象

本标准适用于环境空气中甲烷、非甲烷总烃和总烃的测定。

#### (2) 方法标准拟达到的特性指标要求

通过研究方法的关键环节，得到满足环境管理要求的方法检出限、测定下限、精密度和准确度等性能指标。

### 5.2 方法原理

HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》、“总烃和非甲烷烃测定方法一（B）”（《空气和废气监测分析方法》第四版 6.1.5.1）的测定原理均为特定色谱柱分离出甲烷进行定量，然后以空柱定量总烃，利用差减法得出非甲烷总烃；另外一种思路是以美国环保署（USEPA）METHOD TO-12 为代表的低温预浓缩去除甲烷等小分子气体，鉴于方法的延续性和国内环境监测机构的仪器配置水平，仍沿用色谱分离甲烷的思路。

美国环保署（USEPA）制定的《环境空气 非甲烷有机物的测定 低温预浓缩/直接火焰离子化检测法》（METHOD TO-12），美国材料与试验协会（ASTM）颁布的《用低温预富集和直接火焰离子检测法测定环境空气中非甲烷有机化合物（NMOC）的试验方法》（D5953M-96(2009)）的基本技术路线，采样罐采样，冷冻预浓缩，去除环境空气中的甲烷、氮气、氧气等，再加热气化后经 FID 直接检。优点在有低温预浓缩过程，检出限更好。但仪器复杂。

因此方法原理基本与 HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》保持一致，涵盖了总烃测定、甲烷测定以及两者差值表示非甲烷总烃的 3 个部分。

### 5.3 试剂和材料

试剂和材料主要沿用 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》。

#### (1) “除烃空气：总烃含量（含氧峰） $\leq 0.30 \text{ mg/m}^3$ （以碳计）”条款

电话调研了多家环境监测机构对除烃空气的获取途径，及其总烃测定值，如表 5.3-1 所示，标准编制组同时进行除烃空气氧峰控制指标进行实验，实验结果见表 5.3-2。

表 5.3-1 除烃空气氧峰控制指标调研情况

代码	除烃空气总烃值(以碳计) mg/m <sup>3</sup>	除烃空气获得途径
1	0.19	零气发生器发生获得。
2	1.05	商业购买获得
3	0.26	商业购买获得
4	0.15	按高纯氮气/高纯氧气=4/1 比例配制获得
5	0.26	使用除烃装置手动除烃得到获得
6	0.30	按高纯氮气/高纯氧气=4/1 比例配制获得
7	0.23	零气发生器发生获得。
备注	1、调研的监测机构包括南通、保定、常州市武进区、镇江、扬州、南京、苏州等环境监测机构。 2、武汉市、扬州两地监测机构推荐使用甲烷柱查看甲烷及其他烃类去除情况。	

表 5.3-2 除烃空气氧峰控制指标实验情况

	总烃测得值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	总烃测得值 ( $\text{mg/m}^3$ , 以碳计)
除烃空气(第一次购买)	0.490	0.26
	0.547	0.29
	0.473	0.25
	0.445	0.24
	0.533	0.29
除烃空气(第二次购买)	0.508	0.27
	0.497	0.27
	0.554	0.30
	0.448	0.24
	0.439	0.23
手工配气 (高纯氮气:高纯氧气为 4:1) (高纯氮气: 99.999%; 高纯氧气: 99.995%)	2.277	1.22
	2.216	1.19
	2.190	1.17
	2.116	1.13
	2.342	1.25
手工配气 (高纯氮气:高纯氧气为 4:1) (高纯氮气: 99.999%; 高纯氧气: 99.999%)	0.469	0.25
	0.494	0.26
	0.453	0.24
	0.519	0.28
	0.540	0.29

根据调研情况及实验分析数据,考虑无烃空气氧峰控制的技术可行性、推广性及合理性,确定无烃空气氧峰控制指标定为 $\leq 0.30\text{mg/m}^3$ (以碳计)。

(2) 关于甲烷标准气体部分

HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》采用以氮气为底气的甲烷作为标准气体; HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》以甲烷和丙烷的混合气作为标准气,以碳计总烃和非甲烷总烃浓度;以 METHOD TO-12《环境空气 非甲烷

有机物的测定 低温预浓缩/直接火焰离子化检测法》为代表的国外标准则以丙烷为标准气体。

以丙烷为标准气体与其低温预浓缩的前处理有关，甲烷不能被低温预浓缩捕集到，而丙烷则可以，因此选用丙烷。

烃类物质在 FID 检测器中的响应遵循碳数规则，因此可以推断以甲烷和丙烷混合气为标准气体，与仅用甲烷标准气体的单位浓度响应值应很接近。《固定污染源废气 甲烷的测定 气相色谱法》（编号 2013-27）标准编制组考察了这种响应差异，结果表明，在相同条件下，甲烷、丙烷以碳计，FID 单位浓度的响应相对误差在 3%左右，无明显差异，以甲烷或以甲烷丙烷混和气作为标气在响应值上没有区别；另一方面使用混合气的分析时间远多于使用甲烷分析时间。

表 5.3-3 甲烷、丙烷 FID 响应比较

甲烷浓度 $\mu\text{mol/mol}$	1.00	99.6	299	806	996
甲烷单位浓度峰面积 <sup>1</sup>	20.8	20.1	20.0	20.1	19.9
丙烷浓度 $\mu\text{mol/mol}$	1.00	102	299	796	1004
丙烷单位浓度峰面积	19.8	18.8	18.8	18.9	18.8

注：1、单位浓度峰面积定义为峰面积/浓度；其中浓度为单位 $\text{mg/m}^3$ ，以碳计；

2、引自《固定污染源废气 甲烷的测定 气相色谱法》（征求意见稿）编制说明

本标准是对 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》的修订，为了保持延续性，以及与“总烃和非甲烷烃测定方法一（B）”（《空气和废气监测分析方法》第四版 6.1.5.1）等延续性，因此本标准确定使用氮气中甲烷作为标准气体。

针对甲烷标准气体，本标准增加了“定制其他浓度有证甲烷标准物质”条款，目前已经可定制不同浓度的甲烷标准气体，如中国计量科学研究院标准气体检测中心等机构，可以根据需要定制多种浓度的甲烷标准气体。

### （3）关于以高纯氮气作为稀释气

编制组在实验室试验了高纯氮气在总烃、甲烷柱中的响应情况，结果表明在甲烷柱中无响应，在总烃柱中无明显响应（图 5.3-1），本实验室采用的为毛细管柱；《固定污染源废气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》编制组试验了高纯氮气在填充柱分析总烃的柱子上的响应情况，也无明显响应。为了保证高纯氮气作为稀释气的可靠性，规定“**稀释气**：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ ，在总烃柱上应无明显响应”。

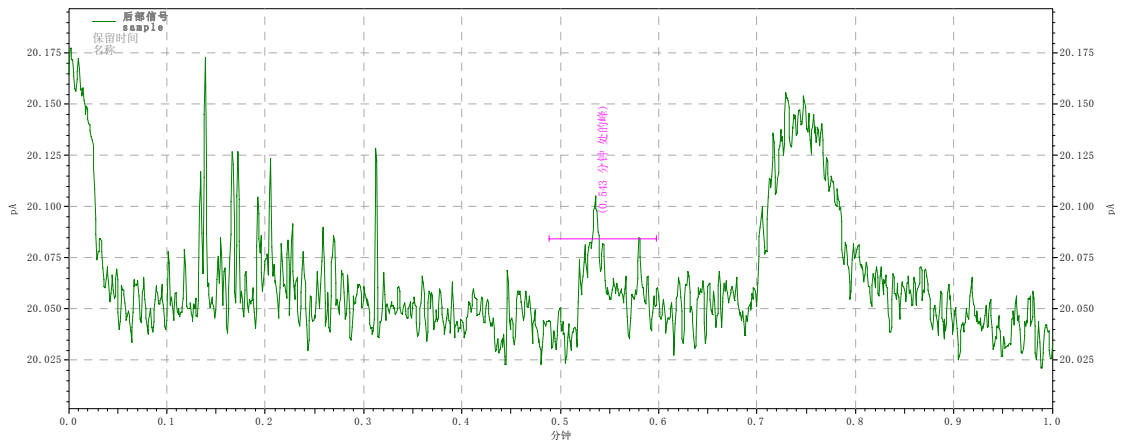


图 5.3-1 高纯氮气在总烃柱上的色谱图

## 5.4 仪器和设备

在此部分，给出本标准直接涉及的必要仪器设备及配置，气相色谱仪（配置氢火焰离子化检测器）、色谱柱、采样设备、样品保存容器，基本沿用 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》，仅“5.2 进样器”略作调整，将 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》中“带 1 mL 定量管的六通阀”变更为“带 1 mL 定量管的进样阀”。目前自动进样中有采用十通阀自动进样（如编制组所在的常州市环境监测中心），因此从“六通阀”变更为“阀”；

在实际工作中，有单位配置单柱、单检测器，先测定所有样品的甲烷或总烃中一个指标，更换色谱柱后再测定另外一个指标，由于随着时间的推移，样品气体可能出现变化，从而影响结果准确度，甚至出现非甲烷总烃为负值；而一次进样、双柱分离、双检测器检测，可很好的避免此类问题。因此推荐配置进样阀进样、双色谱柱、双氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，但考虑到标准适用的普遍性，在文本中未做强制规定。

目前环境监测机构已尝试了其他行之有效的采样方法，如上海市环境监测中心研究了氟聚合物薄膜气袋法对非甲烷总烃和部分 VOCs 的采样，结果表明效果良好，并且能与其他气体分析仪器进样装置匹配，由之为第一起草单位起草的 HJ 732-2014《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》已经由环保部发布。为兼容新的适用采样技术，在“5.4 采样容器”部分保留原有的全玻璃材质注射器的同时，增加“其他采样容器经验证性能稳定、各项参数达到本标准中要求的也可采用”的说明。

## 5.5 样品

采样容器与样品采集与保存均沿用 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》中的相关规定。

由于玻璃注射器采集样品，容易出现泄露、破损、污染等现象，保存期短，因此在“注意事项”一节中明确“采样后针筒须垂直放置”。

关于保存期限，李抗美等探讨了环境样品在 100 mL 玻璃注射器中总烃浓度随存放时间的变化趋势<sup>[14]</sup>，结果如图 5.5-1，“高浓度 7.74 mg/m<sup>3</sup> 的样品放置 24 小时后，浓度仍为 7.74 mg/m<sup>3</sup>，26 小时后开始下降，在 48 小时后降为 4.97 mg/m<sup>3</sup>，下降率为 35.8%，72 小时后降为 1.80 mg/m<sup>3</sup>，下降率为 76.7%。浓度为 4.76 mg/m<sup>3</sup> 的样品放置 24 小时后为 4.62 mg/m<sup>3</sup>，下降率为 3.1%，但在 28 小时后大幅度下降，在 48 小时已降为 0.75 mg/m<sup>3</sup>”。

因此原 GB/T 15263-1994 规定“样品当天分析完毕”，HJ 604-2011 予以沿用；HJ/T 38-1999 规定非甲烷总烃“采集好的样品应避光保存尽快分析，一般放置时间不超过 12h”。在 HJ 604-2011 的本次修订中，仍规定“样品当天分析完毕”。

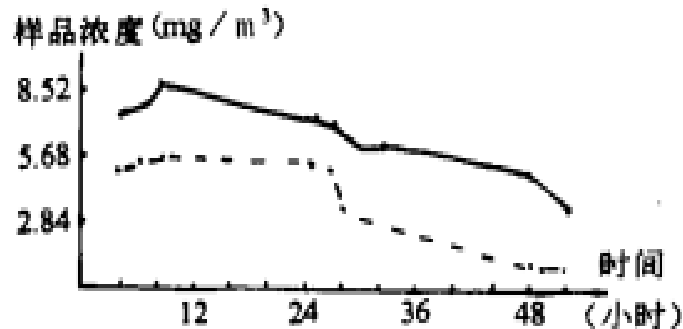


图 5.5-1 不同放置时间总烃浓度变化趋势

因此原 GB/T 15263-1994 规定“样品当天分析完毕”，HJ 604-2011 予以沿用；HJ/T 38-1999 规定非甲烷总烃“采集好的样品应避光保存尽快分析，一般放置时间不超过 12h”。本次修订中，仍规定“样品当天分析完毕”。

## 5.6 分析步骤

### (1) 色谱条件

综合 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》、HJ/T 38-1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》、“总烃和非甲烷烃测定方法一（B）”（《空气和废气监测分析方法》第四版 6.1.5.1）等，同时参考了毛细管柱产品说明书推荐参数，给出了参考的色谱条件，如进样口温度、柱温、各种气体流量等。

## (2) 校准

本实验标准系列的制备参照 HJ604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》，增加了甲烷标曲的内容，考虑到气体稀释装置的使用，以及定制系列甲烷标准气体的可行性，增加了“亦可采用气体稀释装置配制标准系列，或者直接采用定制的系列标准气体制备标准曲线”的表述。

《固定污染源废气 甲烷的测定 气相色谱法》(编号 2013-27) 标准编制组考察了手工配气与配气仪配气，实验数据证明，手工配气与配气仪配气都能很好的满足方法要求，不同实验室可根据实际状况选择。

(3) 列出了典型的填充柱和毛细管柱色谱图。

(4) 样品测定介绍样品的测试方法，沿用 HJ604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》表述。

## 5.7 结果计算与表示

本标准方法给出了测定甲烷、总烃、非甲烷总烃的计算公式，包括标准曲线法和单点法；规定了有效数字保留。

## 5.8 检出限、精密度和准确度

### (1) 检出限

连续分析 7 个接近于检出限浓度的高纯氮气加标样品，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式 (A.1) 计算总烃和甲烷的方法检出限。连续 3 天（在表 5.8-1 中分别以时段 I、II 和 III 表示）进行了方法检出限的试验。方法检出限计算公式如下

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

式中：MDL——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；

$t$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布（单侧）；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 6，置信度为 99% 时的  $t$  值为 3.14。

表 5.8-1 检出限和测定下限

项目	时段	平均值 mg/m <sup>3</sup>	标准偏 差	t 值	检出限 mg/m <sup>3</sup>	测定下限mg/m <sup>3</sup>
甲烷	I	0.127	0.010	3.14	0.033	0.132

总烃	II	0.129	0.011		0.035	0.140
	III	0.125	0.010		0.031	0.124
	I	0.195	0.011		0.034	0.135
	II	0.188	0.011		0.034	0.138
	III	0.188	0.011		0.035	0.138

经实验，可以确定该方法总烃和甲烷检出限浓度为  $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ ，具体数据见表 5.8-1。

## (2) 精密度

按本标准的操作要求和步骤，本实验对 3 个浓度水平的甲烷标气进行了精密度测试，每个添加水平重复测定 7 次，具体数据见表 5.6-3。

表 5.6-3 甲烷方法测定精密度  
单位： $\text{mg}/\text{m}^3$

浓度水平	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差
L1(1.48)	1.4	1.45	1.48	1.51	1.53	1.47	1.52	0.045
L2(7.14)	7.13	7.12	7.14	7.21	7.11	7.21	7.12	0.043
L3(14.3)	14.3	14.3	14.3	14.4	14.3	14.3	14.3	0.038

## (7) 准确度

对环境空气样品进行加标实验，加标浓度分别为  $1.48\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $7.14\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $14.3\text{mg}/\text{m}^3$ ，每个添加水平重复测定 7 次，其加标回收率及准确度分析结果见表 7。从表 7 中看出，各种样品的平均加标回收率在 82.1%~103% 范围。

表 6 甲烷方法测定准确度

添加浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	回收率 (%)						
	1	2	3	4	5	6	7
1.48	85.1	89.1	82.6	91.5	83.4	103	82.1
7.14	83.4	89.6	95.1	101	98.7	95.9	103
14.3	87.9	98.2	102	89.9	102	101	102

## 5.9 质量保证和质量控制

沿用 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》。

为兼容新的适用采样技术，本标准允许采用经验证性能稳定、各项参数达到本标准中要求的其他采样容器，因此增加条款：“10.4 选用其他采样容器的，按照验证确定的采样方式、保存方式和保存时间，以及其他质量保证和质量控制措施执行。”

## 5.10 注意事项

注意事项沿用 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况。

本标准中甲烷、非甲烷总烃和总烃测定涉及到填充柱与毛细管柱两种方式，2010年3~4月，组织开展了毛细管环境空气中总烃的实验室间验证，填充柱部分沿用原GB/T 15263-94《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》中相关结果，未专门开展验证；2012年9月和2012年11月完成毛细管柱和填充柱测定环境空气中甲烷的实验室验证工作，并分别于2012年10月和2012年12月完成毛细管柱和填充柱测定环境空气中甲烷验证汇总报告的编制。参加验证的实验室总共有12家，验证人员中有高级工程师7名，工程师13名，助理工程师15名。

采用毛细管柱测定总烃的6家验证实验室分别是江苏省环境监测中心、苏州市环境监测中心站、苏州市工业园区环境监测中心站、南通市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、常州市武进区环境监测站。

采用毛细管柱测定甲烷的6家验证实验室分别是江苏省环境监测中心、苏州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、南通市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、常州市武进区环境监测站。

采用填充柱测定甲烷的6家验证实验室分别为南京市环境监测中心站、江阴市环境监测站、南京市溧水区环境监测站、苏州国环环境检测有限公司、常州市武进区环境监测站和南京白云化工环境监测有限公司。

#### 6.1.2 方法验证方案

方法检出限、测定下限：以高纯氮气对 $1.47\text{mg}/\text{m}^3$ （以甲烷计）的甲烷标气稀释到合适浓度，完成多次测定，剔除离群值后将7次测定结果计算其标准偏差 $S$ ，检出限 $\text{MDL}=S\times 3.143$ ，分别计算甲烷检出限、总烃检出限，非甲烷总烃检出限以两者较高值计。测定下限为检出限的4倍。

方法精密度和准确度：分别以高（约 $20\sim 50\mu\text{mol}/\text{mol}$ ）、中（约 $10\mu\text{mol}/\text{mol}$ ）、低（约 $2\mu\text{mol}/\text{mol}$ ）三个梯度浓度的甲烷标准气体，将各自的6次测定结果计算标准偏差和相对标准偏差表征方法精密度，再以这6次结果与标准气体真实浓度的误差及相对误差表征方法准确度；同时各验证实验室采集预计高低两种浓度的实际环境样品，通过加标回收实验获得加标回收率，表征方法准确度。

## 6.2 方法验证过程

(1) 通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备相关实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

### (2) 方法验证过程

编制组购买三种浓度的有证气体标准样品，直接将钢瓶依次发送到各验证单位，开展验证试验。

(3) 《方法验证报告》附后。

## 6.3 方法验证结论

### (1) 方法检出限和测定下限

毛细管空柱测定环境空气中的总烃，以及毛细管色谱柱测定环境空气中甲烷，以甲烷计，检出限均低于  $0.04 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限低于  $0.14 \text{ mg/m}^3$ ，以碳计，检出限均低于  $0.03 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限低于  $0.10 \text{ mg/m}^3$ 。总烃测试浓度与检出限比值在 3.81~5.20 之间，甲烷的测试浓度与检出限比值在 4.10~4.79 之间。

填充柱测定环境空气中甲烷，以甲烷计，检出限均低于  $0.04 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限低于  $0.14 \text{ mg/m}^3$ ；以碳计则检出限均低于  $0.03 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限低于  $0.10 \text{ mg/m}^3$ 。其中测试浓度与检出限比值在 4.27~5.58 之间。

### (2) 方法精密度

以毛细管空柱以及毛细管色谱柱测定 3 种浓度甲烷标准气体的总烃和甲烷的相对标准偏差分别小于 9.8% 和小于 6.5%。

以填充柱方法测定 3 种浓度水平的甲烷标准样品，甲烷测试相对标准偏差均  $\leq 6.1\%$ 。

### (3) 方法准确度

3 种浓度的标准样品测试中，毛细管色谱柱验证结果总烃的相对误差绝对值小于 10%，甲烷测定的相对误差绝对值小于 4.8%；填充柱甲烷测定的相对误差绝对值均小于 4.1%。

2 种浓度实际样品加标回收率，毛细管色谱柱的验证结果为 88.3%~118%（总烃）和 82.2%~99.1%（甲烷）；填充柱甲烷测定的实际样品加标回收率在 91.5%~106% 之间。

填充柱测定环境空气中总烃，按 HJ 604-2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》操作方法，沿用原 GB/T 15263-1994 结果。

验证结果表明,检出限、方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求,具体见《方法验证报告》(附件一和附件二)。

## 7 与开题报告的差异说明

本标准中甲烷的验证按照开题报告的专家意见实施。

2014年2月27日,环保部科技标准司在北京召开了讨论会,建议“常州市环境监测中心承担852标准名称改为《环境空气 甲烷、非甲烷总烃和总烃的测定 气相色谱法》,并替代《环境空气 总烃的测定气相色谱法》(HJ604-2011)。”

根据专家意见,在《环境空气 甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》工作基础上,整合为《环境空气 甲烷、非甲烷总烃和总烃的测定 气相色谱法》。

## 8 参考文献

- [1] 汪小兰. 有机化学[M]. 高等教育出版社, 2002: 11.
- [2] 国家环境保护总局. 总烃和非甲烷总烃测定方法[M]. 《空气和废气监测分析方法》(第四版), 中国环境科学出版社, 2003, 585-593.
- [3] 中华人民共和国环境保护部. 《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》(GB/T15263-94) [S]. 1994.
- [4] 吴烈钧. 气相色谱检测方法[M]. 化学工业出版社, 2005: 54-55.
- [5] Epa. METHOD TO-12 METHOD FOR THE DETERMINATION OF NON-METHANE ORGANIC COMPOUNDS (NMOC) IN AMBIENT AIR USING CRYOGENIC PRECONCENTRATION AND DIRECT FLAME IONIZATION DETECTION (PDFID)[S].
- [6] 胡文祥,李志鲲,彭清涛,丛继信. 卫星厂房中总烃含量的测定[J]. 现代仪器. 2002: 31-32.
- [7] 邵可声,唐孝炎,张远航. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报(自然科学版). 1998, 34(2): 392-399.
- [8] 张维森. 烃类有机溶剂职业病危害的预防与控制[J]. 中国工业医学杂志. 2008, 21(2): 129-131.
- [9] Astm. Determination of Total Hydrocarbon Contribution by Gas Distribution System Components [S]. 1993.
- [10] 中华人民共和国化学工业部. 《气体中总烃的测定 火焰离子化法》GB/T 8984.3-1997[S]. 1997.
- [11] 王建军,郭淑君. 用气相色谱法测定空气中的总烃[J]. 兰化科技. 1996: 271-273.
- [12] 姜俊,赵敏. 高纯气体的分析——高纯气体中总烃的测定[J]. 低温与特气. 1999: 60-62.
- [13] 吕祖芳,赵国宏. 530u大口径毛细管柱在气相色谱分析中的潜力[J]. 色谱. 1995, 13(5): 347-350.
- [14] 李抗美等, 环境空气中总烃测定—气相色谱法验证报告, 中国环境监测, 10(2): 7-10

附件一

# 方法验证报告

方法名称：环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定  
气相色谱法（毛细管柱测定）

项目承担单位：常州市环境监测中心

项目负责人及职称：滕加泉（高级工程师）

通讯地址：常州市浦前张家村 149 号 电话：0519-86644730

报告编写人及职称：戴玄吏（高级工程师）

报告日期： 2012 年 10 月 22 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况，见表 1-1。使用仪器情况登记表，见表 1-2。使用试剂及溶剂登记表，见表 1-3。

表1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	验证实验室名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	江苏省环境监测中心	赵永刚	男	35	高级工程师	农药分析	1996年
		王荟	女	34	工程师	环境化学	2003年
2	苏州市环境监测中心站	顾海东	男	38	高级工程师	环境化学	1996年
		朱剑禾	女	50	高级工程师	环境工程	1980年
		朱月芳	女	37	助理工程师	精细化工	1995年
3	苏州工业园区环境监测中心站	李凤彩	女	35	工程师	环境规划与管理	1997年
		蒋曙新	女	65	高级工程师	化学	1970年
		陈界江	女	30	工程师	环境科学	2007年
4	泰州市环境监测中心站	陈军	男	46	高级工程师	水源环境	1989年
		杨文武	男	33	高级工程师	环境监测	2011年
		李江	男	30	工程师	环境工程	2003年
5	南通市环境监测中心站	吴鹏	男	31	工程师	环境工程	2003年
		於香湘	女	29	助工	应用化学	2005年
		项徐伟	男	29	助工	化学	2006年
6	镇江市环境监测中心站	董铮	男	31	工程师	化工分析	2002年
		曹旭静	女	32	工程师	环境工程	2005年
		储文璟	女	30	助理工程师	中药分析	2003年
		王悦	女	29	助理工程师	环境工程	2008年
7	常州市武进区环境监测站	卞彦	男	35	工程师	生态学	2000年
		周小龙	男	34	助理工程师	应用化学	1996年
		何伟	男	31	助理工程师	环境工程	2003年

表1-2 主要仪器和设备

验证实验室名称	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	甲烷分析柱	总烃分析柱	载气	零气获取方式
江苏省环境监测中心	气相色谱仪	PE Clarus 500	650N3080503	良好	HP-PLOT 分子筛 (30m×0.32mm×50μm)	毛细管空柱 (30m×0.32mm)	高纯氮气 (>99.999%)	气体发生器
苏州市环境监测中心站	气相色谱仪	Agilent 7890A	CN10804030	良好	HP-PLOT MoleSieve 5A (30m×0.53mm×50μm)	毛细管空柱 (30m×0.53mm)	纯氮 (>99.99%)	气体发生器
苏州工业园区环境监测中心站	气相色谱仪	Agilent 7890A	CN10841139	良好	HP-MOLESIEVE (530mm×30m×25.0um)	FS.Deactivated GLASS (30m×0.53mm)	高纯氮气 (>99.999%)	气体发生器，外接除烃装置
泰州市环境监测中心站	气相色谱仪	Agilent 7820	CN11152015	良好	Agilent HP-PLOT/Q (30m×0.53mm)	Agilent DEACT (30m×0.53mm)	高纯氮气 (>99.999%)	无油压缩空气，经 5 Å 分子筛净化
南通市环境监测中心站	气相色谱仪	Agilent 7890A	CN10808021	良好	HP-PLOT Q (30m×0.53mm×40um)	毛细管色谱空柱 (1.5m×0.53mm)	高纯氮气 (>99.999%)	气体发生器
镇江市环境监测中心站	气相色谱仪	Agilent 7890A	CN10838077/ 7201164	良好	PLOT-Q 柱 (30m×0.53mm×40μm)	毛细管色谱空柱 (25m×0.32mm)	高纯氮气 (>99.999%)	79mL 高氮冲入 21mL 高氧制备
常州市武进区环境监测站	气相色谱仪	Agilent 6890A	CN10804131	良好	PLOT-Q 柱 (30m×0.53mm×53μm)	毛细管色谱空柱 (25m×0.32mm)	高纯氮气 (>99.99%)	气体发生器

表1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
/			

1.2 总烃和甲烷方法检出限、测定下限测试数据

六家验证实验室对本方法采用毛细管色谱柱测定总烃和甲烷的检出限和测定下限的测试汇总数据见表 1-4 和表 1-5。其中总烃测试浓度与检出限比值在 3.81~5.20 之间，甲烷的测试浓度与检出限比值在 4.10~4.79 之间。

表1-4 总烃检出限、测定下限测试数据表（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室编号		1	2	3	5	6	7
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.136	0.143	0.126	0.136	0.138	0.138
	2	0.141	0.138	0.128	0.124	0.120	0.127
	3	0.119	0.143	0.132	0.120	0.119	0.119
	4	0.128	0.132	0.114	0.134	0.112	0.109
	5	0.128	0.160	0.133	0.116	0.121	0.111
	6	0.150	0.153	0.136	0.119	0.119	0.119
	7	0.137	0.138	0.138	0.134	0.132	0.129
平均值(mg/m <sup>3</sup> )		0.134	0.144	0.130	0.126	0.123	0.122
标准偏差(mg/m <sup>3</sup> )		0.010	0.010	0.008	0.008	0.009	0.010
<i>t</i> 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.0314	0.031	0.025	0.026	0.028	0.032
测试浓度/检出限		4.27	4.65	5.20	4.85	4.39	3.81
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.126	0.122	0.101	0.106	0.111	0.130
验证时间		2010.4	2010.3	2010.4	2010.3	2010.3	2010.4

表1-5 甲烷方法检出限、测定下限测试数据表（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室编号		1	2	4	5	6	7
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.131	0.133	0.133	0.139	0.141	0.131
	2	0.139	0.142	0.135	0.134	0.123	0.137
	3	0.139	0.131	0.121	0.141	0.117	0.121
	4	0.149	0.135	0.124	0.134	0.132	0.111
	5	0.124	0.159	0.139	0.136	0.121	0.121
	6	0.121	0.149	0.142	0.111	0.123	0.139

	7	0.136	0.14	0.145	0.126	0.142	0.127
平均值(mg/m <sup>3</sup> )		0.134	0.141	0.134	0.132	0.128	0.127
标准偏差(mg/m <sup>3</sup> )		0.01	0.01	0.009	0.01	0.01	0.01
<i>t</i> 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.03	0.031	0.028	0.032	0.031	0.031
测试浓度/检出限		4.47	4.55	4.79	4.13	4.13	4.10
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.121	0.124	0.112	0.129	0.126	0.124
验证时间		2012.8	2012.8	2012.8	2012.9	2012.9	2012.9

### 1.3方法精密度测试数据

六家验证实验室对本方法毛细管色谱柱测定总烃和甲烷的精密度进行了测试，测试使用三种不同浓度甲烷标准物质（L1、L2 和 L3 分别对应低、中、高浓度）。数据结果汇总于表 1-6 和表 1-7。

### 1.4方法准确度测试数据

六家验证实验室对本方法毛细管色谱柱测定总烃和甲烷的准确度进行了测试，测试使用三种不同浓度甲烷标准物质（L1、L2 和 L3 分别对应低、中、高浓度），以及两种实际样品的加标回收测试。数据结果分别汇总于表 1-8、表 1-9 以及和表 1-10、表 1-11。

表1-6 总烃精密度测试数据（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室编号	1			2			3			5			6			7			
浓度梯度	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	1.67	7.40	38.4	1.37	7.14	36.3	1.45	7.14	36.3	1.42	7.10	36.2	1.28	7.14	37.8	1.42	7.35	35.9
	2	1.69	7.65	37.9	1.45	7.14	36.1	1.46	7.14	36.2	1.39	7.10	36.2	1.06	7.18	37.6	1.57	7.26	36.3
	3	1.52	7.64	36.9	1.66	7.09	36.0	1.45	7.14	35.6	1.41	7.10	36.2	1.10	7.13	37.6	1.54	7.01	35.7
	4	1.40	7.27	35.3	1.68	7.09	35.9	1.45	7.14	35.7	1.41	7.07	36.2	1.35	7.09	37.0	1.54	7.60	37.4
	5	1.40	7.59	35.0	1.63	7.14	35.8	1.45	7.14	35.5	1.39	7.07	35.6	1.10	7.11	36.9	1.35	7.12	38.3
	6	1.50	7.45	36.8	1.65	7.09	35.7	1.42	7.14	35.4	1.39	7.04	35.6	1.12	7.06	36.7	1.42	7.43	36.3
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	1.53	7.50	36.7	1.57	7.12	36.0	1.45	7.14	35.8	1.40	7.08	36.0	1.17	7.12	37.3	1.47	7.30	36.6	
标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> )	0.127	0.152	1.370	0.129	0.027	0.220	0.016	0.000	0.352	0.014	0.025	0.317	0.115	0.041	0.445	0.088	0.213	0.986	
相对标准 偏差	8.3%	2.0%	3.7%	8.2%	0.4%	0.6%	1.1%	0.0%	1.0%	1.0%	0.3%	0.9%	9.8%	0.6%	1.2%	6.0%	2.9%	2.7%	

表1-7 甲烷精密度测试数据（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室编号	1			2			4			5			6			7			
浓度梯度	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	1.54	7.61	37.4	1.51	7.45	36.5	1.47	7.54	36.7	1.53	7.41	36.9	1.68	7.18	37.6	1.45	7.39	36.1
	2	1.59	7.75	37.3	1.55	7.34	36.2	1.66	7.15	35.2	1.59	7.52	37.2	1.46	7.11	37.8	1.51	7.21	36.1
	3	1.58	7.61	36.9	1.61	7.19	36.3	1.45	7.34	35.9	1.47	7.19	36.3	1.41	7.16	37.6	1.57	7.11	35.7
	4	1.41	7.37	37.6	1.53	7.39	35.9	1.49	7.44	36.7	1.51	7.27	37.2	1.59	7.09	37.1	1.49	7.61	37.3
	5	1.61	7.41	35.9	1.52	7.21	36.8	1.45	7.48	36.5	1.41	7.37	36.6	1.61	7.29	36.7	1.32	7.23	37.5
	6	1.43	7.59	37.8	1.51	7.52	35.1	1.52	7.14	35.9	1.39	7.24	36.6	1.52	7.06	36.8	1.42	7.42	36.3
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	1.53	7.56	37.2	1.54	7.35	36.1	1.51	7.35	36.2	1.48	7.33	36.8	1.54	7.15	37.3	1.46	7.33	36.5	
标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> )	0.088	0.142	0.683	0.038	0.027	0.589	0.08	0.17	0.592	0.076	0.123	0.363	0.105	0.082	0.463	0.086	0.18	0.727	
相对标准 偏差	5.6%	1.9%	1.8%	2.5%	0.4%	1.6%	5.3%	2.3%	1.6%	5.1%	1.7%	1.0%	6.5%	1.2%	1.2%	5.9%	2.5%	2.0%	

表1-8 以标准物质测定总烃测试数据（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室编号	1			2			3			5			6			7			
浓度梯度	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	1.67	7.40	38.4	1.37	7.14	36.3	1.45	7.14	36.3	1.42	7.10	36.2	1.28	7.14	37.8	1.42	7.35	35.9
	2	1.69	7.65	37.9	1.45	7.14	36.1	1.46	7.14	36.2	1.39	7.10	36.2	1.06	7.18	37.6	1.57	7.26	36.3
	3	1.52	7.64	36.9	1.66	7.09	36.0	1.45	7.14	35.6	1.41	7.10	36.2	1.10	7.13	37.6	1.54	7.01	35.7
	4	1.40	7.27	35.3	1.68	7.09	35.9	1.45	7.14	35.7	1.41	7.07	36.2	1.35	7.09	37.0	1.54	7.60	37.4
	5	1.40	7.59	35.0	1.63	7.14	35.8	1.45	7.14	35.5	1.39	7.07	35.6	1.10	7.11	36.9	1.35	7.12	38.3
	6	1.50	7.45	36.8	1.65	7.09	35.7	1.42	7.14	35.4	1.39	7.04	35.6	1.12	7.06	36.7	1.42	7.43	36.3
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	1.53	7.50	36.7	1.57	7.12	36.0	1.45	7.14	35.8	1.40	7.08	36.0	1.17	7.12	37.3	1.47	7.30	36.6	
标准物质浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	1.47	7.14	36.4	1.47	7.14	36.4	1.47	7.14	36.4	1.47	7.14	36.4	1.47	7.14	36.4	1.47	7.14	36.4	
相对误差	4.1%	5.1%	0.9%	6.8%	-0.3%	-1.1%	-1.4%	0.0%	-1.6%	-4.8%	-0.8%	-1.1%	-9.7%	-0.3%	2.5%	0.0%	2.2%	0.5%	

表1-9 以标准物质测定甲烷测试数据（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室编号	1			2			4			5			6			7			
浓度梯度	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	1.63	7.15	38.1	1.59	7.05	37.1	1.51	7.05	36.9	1.59	7.15	36.4	1.54	7.25	36.7	1.51	7.24	36.9
	2	1.69	7.65	37.9	1.5	7.55	37.4	1.45	7.15	36.4	1.55	7.16	36.4	1.59	7.26	36.5	1.49	7.26	36.2
	3	1.51	7.67	36.2	1.61	7.63	36.2	1.41	7.43	36.2	1.49	7.13	36.4	1.59	7.13	36.4	1.59	7.17	36.4
	4	1.44	7.21	35.3	1.43	7.17	36.3	1.35	7.17	36.3	1.45	7.19	36.3	1.45	7.18	36.3	1.47	7.18	36.3
	5	1.47	7.51	35.1	1.47	7.51	35.1	1.37	7.21	35.1	1.47	7.21	35.7	1.47	7.21	35.7	1.47	7.21	35.7
	6	1.5	7.42	36.4	1.59	7.42	36.1	1.39	7.12	36.1	1.59	7.22	36.1	1.49	7.27	35.8	1.48	7.24	35.9
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	1.54	7.44	36.5	1.53	7.39	36.4	1.41	7.19	36.2	1.52	7.18	36.2	1.52	7.22	36.2	1.5	7.22	36.2	
标准物质浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	1.47	7.14	36.4	1.47	7.14	36.4	1.47	7.14	36.4	1.47	7.14	36.4	1.47	7.14	36.4	1.47	7.14	36.4	
相对误差	4.8%	4.1%	0.3%	4.2%	3.5%	-0.1%	-3.9%	0.7%	-0.6%	3.6%	0.5%	-0.5%	3.5%	1.1%	-0.5%	2.2%	1.1%	-0.5%	

实验室编号		平行测定结果(mg/m <sup>3</sup> )						均值 (mg/m <sup>3</sup> )	加标量 (ng)	回收率
		1	2	3	4	5	7			
1	x <sub>1</sub>	1.35	1.44	1.30	1.31	1.33	1.41	1.36	181	115%
	y <sub>1</sub>	2.76	2.73	2.81	2.70	2.85	2.68	2.75		
	x <sub>2</sub>	4.66	5.21	4.37	4.73	4.74	4.57	4.71	357	105%
	y <sub>2</sub>	5.87	5.95	5.80	6.63	6.34	6.00	6.10		
2	x <sub>1</sub>	0.88	0.85	0.77	0.86	0.88	0.86	0.85	181	101%
	y <sub>1</sub>	2.23	2.25	2.25	2.24	2.26	2.30	2.25		
	x <sub>2</sub>	1.88	1.93	1.93	1.80	1.77	1.81	1.85	181	93.4%
	y <sub>2</sub>	2.62	2.60	2.61	2.60	2.66	2.59	2.61		
3	x <sub>1</sub>	1.25	1.25	1.22	1.22	1.23	1.25	1.24	144	95.5%
	y <sub>1</sub>	2.11	2.12	2.13	2.12	2.13	2.13	2.12		
	x <sub>2</sub>	52.5	52.1	52.1	52.1	52.5	52.5	52.3	3643	103%
	y <sub>2</sub>	64.2	64.2	63.7	63.7	62.9	62.9	63.6		
5	x <sub>1</sub>	2.07	2.06	2.04	2.07	2.06	2.04	2.05	181	118%
	y <sub>1</sub>	3.19	3.16	3.16	3.16	3.16	3.14	3.16		
	x <sub>2</sub>	3.37	3.37	3.06	3.03	3.03	3.06	3.29	181	98.1%
	y <sub>2</sub>	3.45	3.45	3.43	3.27	3.24	3.24	3.35		
6	x <sub>1</sub>	1.48	1.45	1.45	1.42	1.43	1.43	1.44	51	84.6%
	y <sub>1</sub>	1.53	1.50	1.49	1.48	1.49	1.50	1.50		
	x <sub>2</sub>	49.1	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	1430	87.0%
	y <sub>2</sub>	52.9	52.9	52.8	52.8	52.8	52.7	52.8		
7	x <sub>1</sub>	2.30	2.09	2.17	2.12	2.33	2.07	2.18	181	94.1%
	y <sub>1</sub>	2.89	2.65	2.57	2.82	3.03	2.77	2.79		
	x <sub>2</sub>	2.95	3.30	2.77	3.00	3.00	2.89	2.98	357	92.3%
	y <sub>2</sub>	4.71	4.77	4.54	4.89	5.01	4.80	4.79		

表1-10 总烃实际样品加标测试数据（毛细管色谱柱，以甲烷计）

测试日期：2010.3-2010.4

注：x<sub>i</sub>为实际样品测试值，y<sub>i</sub>为加标样品测试值。

实验室编号	平行测定结果(mg/m <sup>3</sup> )						均值 (mg/m <sup>3</sup> )	加标量 (ng)	回收率	
	1	2	3	4	5	6				
1	x <sub>1</sub>	1.34	1.44	1.31	1.36	1.33	1.39	1.36	357	99.1%
	y <sub>1</sub>	7.06	7.03	7.01	7.07	7.05	7.14	7.06		
	x <sub>2</sub>	3.62	4.31	4.54	4.73	4.34	4.51	4.34	714	98.0%
	y <sub>2</sub>	13.7	13.1	12.8	12.3	13.4	13.1	13.1		
2	x <sub>1</sub>	1.14	1.23	1.29	1.14	1.27	1.17	1.21	357	88.3%
	y <sub>1</sub>	6.24	6.25	6.25	6.21	6.26	6.36	6.26		
	x <sub>2</sub>	1.87	1.91	1.83	1.81	1.79	1.85	1.84	714	99.4%
	y <sub>2</sub>	11.6	11.1	11.5	11.3	11.1	11.1	11.3		
4	x <sub>1</sub>	1.37	1.25	1.24	1.22	1.33	1.27	1.28	357	88.9%
	y <sub>1</sub>	6.21	6.32	6.03	6.42	6.63	6.57	6.36		
	x <sub>2</sub>	5.25	5.11	5.21	5.21	5.15	5.29	5.20	714	82.2%
	y <sub>2</sub>	11.9	11.5	12.1	12.5	12.1	12.5	12.1		
5	x <sub>1</sub>	2.17	2.01	2.03	2.07	2.03	2.14	2.08	357	96.1%
	y <sub>1</sub>	7.19	7.62	7.36	7.36	7.63	7.54	7.45		
	x <sub>2</sub>	2.11	2.26	2.05	2.13	2.04	2.11	2.12	714	92.9%
	y <sub>2</sub>	11.2	11.1	10.6	11.1	10.7	11.1	11.0		
6	x <sub>1</sub>	1.49	1.34	1.45	1.44	1.47	1.44	1.44	357	93.4%
	y <sub>1</sub>	6.89	6.81	6.74	6.73	6.79	6.78	6.79		
	x <sub>2</sub>	5.01	5.34	5.12	5.24	5.15	5.54	5.23	714	90.8%
	y <sub>2</sub>	12.9	13.7	12.9	13.8	12.2	12.7	13.0		
7	x <sub>1</sub>	2.12	2.14	2.19	2.12	2.23	2.01	2.14	357	89.5%
	y <sub>1</sub>	7.18	7.52	7.71	6.89	6.63	6.71	7.11		
	x <sub>2</sub>	2.92	3.13	2.78	3.08	3.01	2.89	2.97	714	96.8%
	y <sub>2</sub>	12.1	11.7	12.4	11.9	12.0	12.1	12.0		

表1-11 甲烷实际样品加标测试数据（毛细管色谱柱，以甲烷计）

测试日期：2012.8-2012.9

注：x<sub>i</sub>为实际样品测试值，y<sub>i</sub>为加标样品测试值

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检测限、测定下限汇总

汇总本方法毛细管色谱柱测定环境空气中甲烷的检出限和测定下限测定结果，见表 2-1。

表2-1 方法检出限、测定下限汇总表（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室编号	总烃		甲烷	
	检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )	检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )
1	0.031	0.126	0.030	0.121
2	0.031	0.122	0.031	0.124
3	0.025	0.101	/	/
4	/	/	0.028	0.112

5	0.026	0.106	0.032	0.129
6	0.028	0.111	0.031	0.126
7	0.032	0.130	0.031	0.124

结论：经过 6 家检测机构方法验证，当进样量为 1 mL 时，该方法毛细管空柱测定环境空气中总烃，以及毛细管色谱柱测定环境空气中的甲烷，当以甲烷计时，检出限均低于 0.04 mg/m<sup>3</sup>，测定下限低于 0.14mg/m<sup>3</sup>；以碳计，则总烃和甲烷的检出限均低于 0.03mg/m<sup>3</sup>，测定下限低于 0.10 mg/m<sup>3</sup>。为了与总烃测试浓度与检出限比值在 3.81~5.20 之间，甲烷的测试浓度与检出限比值在 4.10~4.79 之间。《固定污染源废气 甲烷、总烃和、非甲烷总烃的测定 气相色谱法》验证结果表明，以碳计，则总烃和甲烷的检出限均低于 0.04mg/m<sup>3</sup>，测定下限低于 0.16 mg/m<sup>3</sup>，故结果取较大值。

## 2.2 方法精密度数据汇总

表2-2 总烃精密度测试数据汇总表（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室号	浓度 1 (mg/m <sup>3</sup> )			浓度 2 (mg/m <sup>3</sup> )			浓度 3 (mg/m <sup>3</sup> )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	1.53	0.127	8.3%	7.50	0.152	2.0%	36.7	1.37	3.7%
2	1.57	0.129	8.2%	7.12	0.027	0.4%	36.0	0.220	0.6%
3	1.45	0.016	1.1%	7.14	0.000	0.0%	35.8	0.352	1.0%
5	1.40	0.014	1.0%	7.08	0.025	0.3%	36.0	0.317	0.9%
6	1.17	0.115	9.8%	7.12	0.041	0.6%	37.3	0.445	1.2%
7	1.47	0.088	6.0%	7.30	0.088	6.0%	36.6	0.088	6.0%
$\bar{x}$	1.34			7.21			36.4		
$S'$	0.064			0.159			0.582		
$RSD'$	4.8%			2.2%			1.6%		
重复性限 $r$	0.25			0.31			2.1		
再现性限 $R$	0.30			0.53			2.48		

结论：经过 6 家检测机构方法验证，当进样量为 1 mL 时，该方法毛细管空柱测定环境空气中总烃的总烃精密度良好，高中低三种浓度水平标准物质测试的相对标准偏差均≤9.8%。

表2-3 甲烷精密度测试数据汇总表（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室号	浓度 1 (mg/m <sup>3</sup> )			浓度 2 (mg/m <sup>3</sup> )			浓度 3 (mg/m <sup>3</sup> )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	1.53	0.09	5.6%	7.56	0.14	1.9%	37.2	0.68	1.8%
2	1.54	0.04	2.5%	7.35	0.03	0.4%	36.1	0.59	1.6%
4	1.51	0.08	5.3%	7.35	0.17	2.3%	36.2	0.59	1.6%
5	1.48	0.08	5.1%	7.33	0.12	1.7%	36.8	0.36	1.0%

6	1.54	0.11	6.5%	7.15	0.08	1.2%	37.3	0.46	1.2%
7	1.46	0.09	5.9%	7.33	0.18	2.5%	36.5	0.73	2.0%
$\bar{x}$	1.51			7.35			36.7		
$S'$	0.033			0.130			0.504		
$RSD'$	2.22			1.77			1.37		
重复性 限 $r$	0.228			0.369			1.49		
再现性 限 $R$	0.228			0.496			1.96		

结论：当进样量为 1 mL 时，该方法毛细管色谱柱测定环境空气中的甲烷的精密度良好，高中低三种浓度水平标准物质测试的相对标准偏差均 $\leq 6.5\%$ 。

### 2.3 方法准确度数据汇总

6 个实验室采用甲烷标准气体试验以及实际样品加标回收试验评价测定准确度，表 2-3 和表 2-4 分别为毛细管空柱测定环境空气中总烃和毛细管色谱柱测定环境空气中甲烷的标准气体测试准确度结果，表 2-5 和表 2-6 分别是毛细管空柱测定环境空气中总烃和毛细管色谱柱测定环境空气中甲烷的实际样品加标回收分析结果。

表2-4 标准物质测试总烃数据汇总表（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室号	浓度 1 (mg/m <sup>3</sup> )		浓度 2 (mg/m <sup>3</sup> )		浓度 3 (mg/m <sup>3</sup> )	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$
1	1.53	4.1%	7.50	5.1%	36.7	0.9%
2	1.57	7.0%	7.12	-0.3%	36.0	-1.2%
3	1.45	-1.5%	7.14	0.0%	35.8	-1.7%
5	1.40	-4.7%	7.08	-0.8%	36.0	-1.0%
6	1.17	-9.7%	7.12	-0.3%	37.3	2.4%
7	1.47	0.2%	7.30	2.2%	36.6	0.6%
$\overline{RE}$	0.8%		1.08%		0.0%	
$S_{\overline{RE}}$	0.060		0.023		0.016	

结论：经过 6 家检测机构方法验证，毛细管空柱测定环境空气中总烃在各个实验室的三个浓度水平相对误差均小于 10%。

表2-5 标准物质测试甲烷数据汇总表（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室号	浓度 1 (mg/m <sup>3</sup> )		浓度 2 (mg/m <sup>3</sup> )		浓度 3 (mg/m <sup>3</sup> )	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$
1	1.54	4.8%	7.44	4.1%	36.5	0.3%
2	1.53	4.2%	7.39	3.5%	36.4	-0.1%
4	1.41	-3.9%	7.19	0.7%	36.2	-0.6%

5	1.52	3.6%	7.18	0.5%	36.2	-0.5%
6	1.52	3.5%	7.22	1.1%	36.2	-0.5%
7	1.50	2.2%	7.22	1.1%	36.2	-0.5%
$\overline{RE}$	0.77%		0.98%		0.00%	
$S_{RE}$	0.060		0.023		0.016	

结论：经过 6 家检测机构方法验证，毛细管色谱柱测定环境空气中甲烷在各实验室测定三个浓度水平甲烷标准气体的相对误差绝对值均小于 4.8%。

表2-6 实际样品加标测试数据汇总表（毛细管色谱柱，以甲烷计）

实验室号	总烃		甲烷	
	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2
	$P_i$	$P_i$	$P_i$	$P_i$
1	115%	105%	99.1%	98.0%
2	101%	93.4%	88.3%	99.4%
3	95.5%	103%	/	/
4	/	/	88.9%	82.2%
5	118%	98.1%	96.1%	92.9%
6	84.6%	87.0%	93.4%	90.8%
7	94.1%	92.3%	89.5%	96.8%
$\overline{P}$	101%	96.5%	92.6%	93.4%
$S_{\overline{P}}$	11.8%	6.3%	4.4%	6.3%

结论：经过 6 家检测机构方法验证，该方法毛细管空柱测定环境空气中的总烃在各个实验室的两种浓度水平上的加标回收率分别在 88.3%~118%；毛细管色谱柱测定环境空气中的甲烷在各个实验室的两种浓度水平上的加标回收率介于 82.2%~99.4%。

### 3 方法验证结论

(1) 方法检出限和测定下限：6 个验证实验室中毛细管空柱测定环境空气中的总烃，以及毛细管色谱柱测定环境空气中甲烷，以甲烷计，检出限均低于  $0.04 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限低于  $0.14 \text{ mg/m}^3$ ，以碳计，检出限均低于  $0.03 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限低于  $0.10 \text{ mg/m}^3$ 。总烃测试浓度与检出限比值在 3.81~5.20 之间，甲烷的测试浓度与检出限比值在 4.10~4.79 之间。

(2) 方法精密度：6 个验证实验室的方法精密度测定结果达到预期拟定要求，以毛细管空柱以及毛细管色谱柱测定 3 种浓度甲烷标准气体的总烃和甲烷的相对标准偏差分别小于 9.8% 和小于 6.5%。

(3) 方法准确度：6 个验证实验室的方法准确度结果达到预期拟定要求。标准样品测试中，总烃的相对误差绝对值小于 10%，甲烷测定的相对误差绝对值小于 4.8%；2 种浓度实际样品加标回收率为 88.3%~118%（总烃）和 82.2~99.1%（甲烷）之间。

附件二

# 方法验证报告

方法名称：环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定  
气相色谱法（填充柱测定甲烷）

项目承担单位：常州市环境监测中心

项目负责人及职称：滕加泉（高级工程师）

通讯地址：常州市浦前张家村 149 号 电话：0519-86902553

报告编写人及职称：戴玄吏（高级工程师）

报告日期： 2012 年 12 月 2 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况，见表 1-1。使用仪器情况登记表，见表 1-2。使用试剂及溶剂登记表，见表 1-3。

表1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	验证实验室名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	江苏省南京市环境监测中心站	王美飞	女	32	工程师	分析化学	2007年
		吴丽娟	女	27	助理工程师	分析化学	2010年
2	江苏省江阴市环境监测站	高霞红	女	44	高级工程师	高分子化学	1991年
		吕伟明	男	38	高级工程师	环境工程	1997年
		颜慧	女	30	工程师	应用化学	2007年
3	江苏省南京市溧水区环境监测站	于小平	男	34	站长	给水排水工程	2002年
		杨芳	女	28	助工	化学工程	2007年
		赵媛媛	女	24	助工	环境工程	2009年
4	苏州国环环境检测有限公司	王春	男	30	工程师	环境监测与管理	2005年
		赵昌平	男	30	分析室主任	环境监测与治理	2005年
		徐晓华	女	30	工程师	环境工程	2005年
5	南京白云化工环境监测有限公司	王琳	女	27	助理工程师	化工生产技术与 管理	2008年
		王洁	男	25	助理工程师	应用化学	2010年
		林森	男	26	助理工程师	环境工程	2011年
6	江苏省常州市武进区环境监测站	卞彦	男	35	工程师	生态学	2000年
		周小龙	男	34	助理工程师	应用化学	1996年
		何伟	男	31	助理工程师	环境工程	2003年

表1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室名称	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	甲烷分析柱	总烃分析柱	载气	零气获取方式
南京市环境监测中心站	气相色谱仪	岛津 GC-14C	C11263833191CS	良好	GDX 502 (2m×3mm)	玻璃微球柱 (1m×3mm)	高纯氮气 (>99.999%)	高纯氮气 (≥99.999%) /高纯氧 (≥99.999%) =8/2 (v: v) 配制
江阴市环境监测站	气相色谱仪	岛津 GC-2014	A-212 (内部编号)	良好	MS-13X (3.2mm×2.1mm×2.0m)	不锈钢空柱 (3mm×4mm×0.5m)	高纯氮气 (>99.999%)	直接购置
南京市溧水县环境监测站	气相色谱仪	天美 GC7900	5351089	良好	GDX 502 (2m×3mm)	玻璃微球柱 (1m×3mm)	纯氮 (>99.99%)	高纯氮气 (≥99.999%)
苏州国环环境检测有限公司	气相色谱仪	岛津 GC-2014C	ZFJ072 (内部编号)	良好	GDX-104 (3.0mm×3.0m)	S-Q 空柱 (3.0mm×1.0m)	高纯氮气 (>99.999%)	高纯氮气 (≥99.999%)
南京白云化工环境监测有限公司	气相色谱仪	上海仪器分析厂 GC122	J-10-1	良好	GDX 502 (2m×3mm)	硅烷化玻璃微球柱 (1m×3mm)	高纯氮气 (>99.999%)	由高纯氮 (≥99.999%) 和高纯氧 (≥99.999%) 按 8:2 (v: v) 配制
常州市武进区环境监测站	气相色谱仪	Agilent GC6890A	CN10804131	良好	GDX-104 柱 (3mm×3m)	玻璃微球柱 (3mm×1m)	纯氮 (>99.99%)	气体发生器

表1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
/			

### 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

六家验证实验室对本方法采用填充色谱柱测定甲烷的检出限和测定下限的测试汇总数据见表 1-4。其中甲烷的测试浓度与检出限比值在 4.27~5.58 之间。

表1-4 方法检出限、测定下限测试数据表（填充柱，以甲烷计）

测试日期：2012.10.24-2012.11.2

实验室编号	1	2	3	4	5	6	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.143	0.149	0.132	0.151	0.125	0.144
	2	0.128	0.147	0.123	0.144	0.141	0.146
	3	0.15	0.145	0.132	0.153	0.141	0.151
	4	0.142	0.15	0.15	0.146	0.144	0.125
	5	0.125	0.124	0.149	0.149	0.147	0.149
	6	0.148	0.154	0.132	0.128	0.152	0.145
	7	0.149	0.143	0.133	0.142	0.132	0.128
平均值(mg/m <sup>3</sup> )	0.141	0.144	0.136	0.145	0.14	0.141	
标准偏差	0.010	0.010	0.010	0.008	0.009	0.010	
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.031	0.031	0.031	0.026	0.028	0.033	
测试浓度/检出限	4.55	4.65	4.39	5.58	5.00	4.27	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.126	0.123	0.124	0.104	0.113	0.131	
验证时间	2012.10.24	2012.10.30	2012.11.2	2012.10.26	2012.10.25	2012.11.1	

### 1.3 方法精密度测试数据

六家验证实验室对本方法填充色谱柱测定甲烷的精密度进行了测试，测试使用三种不同浓度的甲烷标准物质（L1、L2 和 L3 分别对应低、中、高浓度）。数据结果分别汇总于表 1-5。

### 1.4 方法准确度测试数据

六家验证实验室对本方法填充色谱柱测定甲烷的准确度进行了测试，测试使用三种不同浓度甲烷标准物质（L1、L2 和 L3 分别对应低、中、高浓度），以及两种实际样品的加标回收测试。数据结果分别汇总于表 1-6 和表 1-7。

表1-5 精密度测试数据（填充柱，以甲烷计）

测试日期：2012.10.24-2012.11.2

实验室编号	1			2			3			4			5			6			
浓度梯度	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	1.45	6.51	14.1	1.33	6.51	13.8	1.59	6.88	13.7	1.45	6.57	13.7	1.67	6.83	13	1.48	6.78	13.8
	2	1.46	6.41	14.0	1.40	6.53	13.7	1.54	6.53	13.9	1.46	6.58	13.6	1.50	6.41	13.5	1.45	6.59	13.9
	3	1.57	6.69	13.1	1.44	6.58	13.8	1.51	6.78	13.3	1.46	6.6	13.6	1.45	6.45	14.1	1.34	6.68	13.9
	4	1.55	6.7	13.4	1.44	6.81	13.7	1.48	6.68	13.4	1.47	6.57	13.6	1.52	6.08	13.5	1.38	6.61	13.8
	5	1.54	6.58	13.6	1.44	6.80	13.7	1.45	6.46	13.4	1.47	6.60	13.7	1.4	6.60	13.7	1.51	6.70	13.8
	6	1.44	6.63	13.6	1.43	6.81	13.9	1.46	6.56	13.7	1.46	6.59	13.4	1.54	6.75	13.6	1.43	6.76	13.9
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	1.50	6.59	13.6	1.41	6.67	13.8	1.50	6.65	13.6	1.46	6.58	13.6	1.51	6.52	13.6	1.43	6.69	13.8	
标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> )	0.06	0.11	0.35	0.04	0.15	0.07	0.05	0.16	0.24	0.01	0.02	0.12	0.09	0.27	0.34	0.06	0.07	0.05	
相对标准 偏差	3.8%	1.7%	2.6%	3.0%	2.2%	0.5%	3.6%	2.5%	1.8%	0.6%	0.2%	0.9%	6.1%	4.1%	2.5%	4.4%	1.1%	0.4%	

表1-6 标准物质测试数据（填充柱，以甲烷计）

测试日期：2012.10.24-2012.11.2

实验室编号	1			2			3			4			5			6			
浓度梯度	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	1.45	6.51	14.1	1.33	6.51	13.8	1.59	6.88	13.7	1.45	6.57	13.7	1.67	6.83	13	1.48	6.78	13.8
	2	1.46	6.41	14	1.4	6.53	13.7	1.54	6.53	13.9	1.46	6.58	13.6	1.5	6.41	13.5	1.45	6.59	13.9
	3	1.57	6.69	13.1	1.44	6.58	13.8	1.51	6.78	13.3	1.46	6.6	13.6	1.45	6.45	14.1	1.34	6.68	13.9
	4	1.55	6.7	13.4	1.44	6.81	13.7	1.48	6.68	13.4	1.47	6.57	13.6	1.52	6.08	13.5	1.38	6.61	13.8
	5	1.54	6.58	13.6	1.44	6.8	13.7	1.45	6.46	13.4	1.47	6.6	13.7	1.4	6.6	13.7	1.51	6.7	13.8
	6	1.44	6.63	13.6	1.43	6.81	13.9	1.46	6.56	13.7	1.46	6.59	13.4	1.54	6.75	13.6	1.43	6.76	13.9
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	1.5	6.59	13.6	1.41	6.67	13.8	1.5	6.65	13.6	1.4	7.08	36	1.51	6.52	13.6	1.43	6.69	13.8	
标准物质浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	1.47	6.62	13.7	1.47	6.62	13.7	1.47	6.62	13.7	1.47	7.14	36.4	1.47	6.62	13.7	1.47	6.62	13.7	
相对误差	2.2%	-0.6%	-0.5%	-3.9%	0.7%	0.6%	2.4%	0.4%	-0.9%	-4.7%	-0.8%	-1.0%	2.9%	-1.6%	-1.0%	-2.6%	0.9%	1.0%	

表1-7 实际样品加标测试数据（填充柱，以甲烷计）

测试日期：2012.10.24-2012.11.2

实验室编号		平行测定结果(mg/m <sup>3</sup> )						均值 (mg/m <sup>3</sup> )	加标量 (ug)	回收率
		1	2	3	4	5	6			
1	x <sub>1</sub>	1.38	1.47	1.33	1.34	1.36	1.44	1.38	0.136	107%
	y <sub>1</sub>	2.71	2.73	2.78	2.61	2.68	2.71	2.7		
	x <sub>2</sub>	1.38	1.47	1.33	1.34	1.36	1.44	1.38	0.350	101%
	y <sub>2</sub>	4.89	4.74	4.83	4.93	4.74	4.65	4.8		
2	x <sub>1</sub>	1.32	1.41	1.27	1.28	1.3	1.38	1.33	0.136	103%
	y <sub>1</sub>	2.6	2.62	2.66	2.51	2.58	2.59	2.59		
	x <sub>2</sub>	1.32	1.41	1.27	1.28	1.3	1.38	1.33	0.350	97%
	y <sub>2</sub>	4.7	4.54	4.63	4.74	4.55	4.45	4.6		
3	x <sub>1</sub>	1.35	1.44	1.3	1.31	1.33	1.41	1.36	0.136	97%
	y <sub>1</sub>	2.54	2.56	2.61	2.45	2.52	2.54	2.54		
	x <sub>2</sub>	1.35	1.44	1.3	1.31	1.33	1.41	1.36	0.350	98%
	y <sub>2</sub>	4.75	4.61	4.7	4.81	4.62	4.52	4.67		
4	x <sub>1</sub>	1.42	1.52	1.37	1.38	1.4	1.49	1.43	0.136	104%
	y <sub>1</sub>	2.71	2.73	2.79	2.6	2.66	2.71	2.7		
	x <sub>2</sub>	1.42	1.52	1.37	1.38	1.4	1.49	1.43	0.350	100%
	y <sub>2</sub>	4.89	4.74	4.83	4.93	4.74	4.65	4.8		
5	x <sub>1</sub>	1.28	1.37	1.24	1.24	1.26	1.34	1.29	0.136	96%
	y <sub>1</sub>	2.46	2.49	2.52	2.37	2.44	2.48	2.46		
	x <sub>2</sub>	1.28	1.37	1.24	1.24	1.26	1.34	1.29	0.350	106%
	y <sub>2</sub>	4.86	4.83	4.91	5.03	4.82	4.76	4.87		
6	x <sub>1</sub>	1.44	1.53	1.39	1.39	1.41	1.49	1.44	0.136	91%
	y <sub>1</sub>	2.53	2.57	2.62	2.45	2.52	2.55	2.54		
	x <sub>2</sub>	1.44	1.53	1.39	1.39	1.41	1.49	1.44	0.350	93%
	y <sub>2</sub>	4.64	4.52	4.58	4.69	4.5	4.43	4.56		

注：x<sub>i</sub>为实际样品测试值，y<sub>i</sub>为加标样品测试值

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检测限、测定下限汇总

表2-1 方法检出限、测定下限汇总表（填充柱，以甲烷计）

实验室编号	检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )
1	0.030	0.120
2	0.029	0.116
3	0.028	0.111
4	0.026	0.106

5	0.033	0.131
6	0.031	0.125

结论：经过 6 家检测机构方法验证，该方法采用填充柱测定环境空气中甲烷，以甲烷计，检出限均低于 0.04 mg/m<sup>3</sup>，测定下限低于 0.14mg/m<sup>3</sup>；以碳计则检出限均低于 0.03 mg/m<sup>3</sup>，测定下限低于 0.10 mg/m<sup>3</sup>。《固定污染源废气 甲烷、总烃和、非甲烷总烃的测定 气相色谱法》验证结果表明，以碳计，甲烷的检出限低于 0.04mg/m<sup>3</sup>，测定下限低于 0.16 mg/m<sup>3</sup>，故结果取较大值。

## 2.2方法精密度数据汇总

表2-2精密度测试数据汇总表（填充柱，以甲烷计）

实验室号	浓度 1 (mg/m <sup>3</sup> )			浓度 2 (mg/m <sup>3</sup> )			浓度 3 (mg/m <sup>3</sup> )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	1.50	0.06	3.9%	6.59	0.11	1.7%	13.6	0.35	2.6%
2	1.41	0.04	3.1%	6.67	0.15	2.2%	13.8	0.07	0.5%
3	1.50	0.05	3.6%	6.65	0.16	2.5%	13.6	0.24	1.8%
4	1.46	0.01	0.6%	6.58	0.02	0.2%	13.6	0.12	0.9%
5	1.51	0.09	6.1%	6.52	0.27	4.1%	13.6	0.34	2.5%
6	1.51	0.09	6.1%	6.69	0.07	1.1%	13.8	0.05	0.4%
$\bar{x}$	1.482			6.62			13.67		
$S'$	0.040			0.064			0.103		
$RSD'$	2.68			0.97			0.76		
重复性限 $r$	0.177			0.425			0.640		
再现性限 $R$	0.196			0.428			0.66		

结论：经过 6 家检测机构方法验证，当进样量为 1 mL时，该方法填充柱测定环境空气中甲烷的精密度良好，高中低三种浓度水平标准物质测试的相对标准偏差均≤6.1%，达到预期拟定目标。

## 2.3方法准确度数据汇总

表2-3标准物质测试数据汇总表（填充柱，以甲烷计）

实验室号	浓度 1 (mg/m <sup>3</sup> )		浓度 2 (mg/m <sup>3</sup> )		浓度 3 (mg/m <sup>3</sup> )	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$
1	1.50	2.0%	6.59	-0.5%	13.6	-0.7%
2	1.41	-4.1%	6.67	0.8%	13.8	0.7%
3	1.50	2.0%	6.65	0.5%	13.6	-0.7%

4	1.46	-0.7%	6.58	-0.6%	13.6	-0.7%
5	1.51	2.7%	6.52	-1.5%	13.6	-0.7%
6	1.51	2.7%	6.69	1.1%	13.8	0.7%
$\overline{RE}$	0.79%		-0.05%		-0.24%	
$S_{RE}$	2.7%		1.0%		0.8%	

结论：经过 6 家检测机构方法验证，该方法采用填充柱测定环境空气中甲烷在各个实验室的三个浓度水平标准物质测试的相对误差绝对值均小于 4.1%。

表2-4 实际样品加标测试数据汇总表（填充柱，以甲烷计）

实验室号	加标 1	加标 2
	$P_i$	$P_i$
1	107%	101%
2	103%	97.3%
3	96.7%	98.5%
4	104%	100%
5	95.5%	106%
6	91.5%	93.2%
$\overline{P}$	99.6%	99.3%
$S_{\overline{P}}$	5.9%	4.2%

结论：经过 6 家检测机构方法验证，该方法在各个实验室测定 2 个加标水平下回收率介于 91.5%~106%。

### 3 方法验证结论

(1) 方法检出限和测定下限：6 个验证实验室中填充柱测定环境空气中甲烷，以甲烷计，检出限均低于 0.04 mg/m<sup>3</sup>，测定下限低于 0.14mg/m<sup>3</sup>；以碳计则检出限均低于 0.03 mg/m<sup>3</sup>，测定下限低于 0.10 mg/m<sup>3</sup>。其中测试浓度与检出限比值在 4.27~5.58 之间。

(2) 方法精密度：6 个验证实验室的方法精密度测定结果达到预期拟定要求，3 种浓度水平的标准样品测试相对标准偏差均≤6.1%。

(3) 方法准确度：6 个验证实验室的方法准确度结果达到预期拟定要求。标准样品测试的相对误差绝对值均小于 4.1%，2 种浓度实际样品加标回收率在 91.5%~106%之间。