

附件 7

《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定
便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法
(征求意见稿)》
编制说明

《固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定
便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法》

标准编制组

二〇二三年五月

项目名称：固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法

项目统一编号：2019-L-15

承担单位：中国环境监测总站、江苏省南京环境监测中心、山东省生态环境监测中心、新疆维吾尔自治区昌吉生态环境监测站

编制组主要成员：敬 红、秦承华、谢 馨、谷树茂、夏 青、
徐 晗、邓 猛、陆芝伟、陈乾坤、张晶晶

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	理化性质与环境危害.....	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	9
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	9
3.2	国内相关分析方法研究.....	10
3.3	国内外常见非甲烷总烃仪器设备技术参数.....	10
3.4	文献资料研究.....	19
3.5	本标准与国内外相关标准的关系.....	19
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	19
4.1	标准制订的基本原则.....	19
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	20
4.3	标准制订的技术路线.....	20
5	方法研究报告.....	21
6	方法比对.....	41
6.1	方法比对方案.....	41
6.2	方法比对过程及结论.....	42
7	方法验证.....	49
7.1	方法验证方案.....	49
7.2	方法验证过程.....	52
7.3	方法验证报告.....	54
8	与开题报告的差异说明.....	54
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	54
10	标准实施建议.....	54
11	参考文献.....	55
	附件一 方法验证报告.....	57

《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为贯彻落实原环境保护部《关于加强固定污染源废气挥发性有机物监测工作的通知》（环办监测函〔2018〕123号）附件2《固定污染源废气挥发性有机物监测技术规定（试行）》中“采样或监测现场区域为非危险场所，宜优先选择现场监测方法”的要求，急需制订现场便携式挥发性有机物监测方法。因此，急需开展便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法相关研究。根据国家环境保护标准项目制修订工作安排，按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）的有关要求，完成《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法》制订任务及相关技术性工作。本项目属于绿色通道项目，项目编号为2019-L-15。

标准制订项目的承担单位为中国环境监测总站、江苏省南京环境监测中心、山东省生态环境监测中心、昌吉回族自治州环境监测站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2019年11月，根据标准编制对专业技术的要求，各单位选派符合专业要求且有标准编制经验的人员组成标准编制组，结合标准需要开展工作。

1.2.2 收集整理国内外相关标准及文献资料

2019年11月~2020年7月，标准编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，主要集中在甲烷和非甲烷总烃的理化性质、来源、行业分布以及便携式FID分析仪器、分析方法比较和标准限值等方面。同时对商品化仪器设备进行考察，对该方法的适用范围、检出限等情况进行分析，并结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线。

1.2.3 召开标准开题讨论会

2020年7月3日，编制组通过线上会议召开了《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱—氢火焰离子化检测器法》开题研讨会。专家组建议进一步调研国内外现有固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃测定的技术现状及方法原理，明确方法原理的定义；通过资料调研或实验，确定主要干扰物及其消除方法，明确方法适用性；通过资料调研国内外常见便携式非甲烷总烃技术参数；进一步完善标准开题报告。

1.2.4 开展具体研究工作，组织方法验证

2020年7月~2021年4月，按照确定的研究内容和技术路线，编制组开展了研究试验（包括方法特性试验、干扰试验、干扰消除试验等），完善了方法技术内容，并组织进行了方法验证。选取了上海市环境监测中心、福建省厦门环境监测中心站、西安市环境监测站、内蒙古自治区环境监测总站、广西壮族自治区生态环境监测中心、辽宁省沈阳生态环境监测中心6家环境监测机构，作为本项目的方法验证实验室。同时，选取山东微谱检测技术有限公司，作为方法比对的实验室参比监测单位。筛选了6台（套）国内外便携式非甲烷总烃测定仪作为实验仪器，采用气相色谱仪作为实验室参比方法开展了比对工作。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2021年4~11月，在研究实验和验证实验的基础上，编制组不断补充和完善方法文本的各项技术内容，编制完成了标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。

1.2.6 召开征求意见稿研讨会和内审会

2021年11月26日和2021年12月9日，中国环境监测总站分别组织召开了标准征求意见稿专家研讨会和内审会，形成以下意见：

（1）编制说明中，补充完善文本中主要条款的样品、仪器条件、质控要求等的编制依据，本标准与已发布标准的差异性说明；

（2）标准文本中，补充细化完善干扰和消除、样品、分析步骤、质量控制的相关要求，注意可操作性和指标的量化性；

（3）根据HJ 565和HJ 168进一步修改文本和编制说明。

根据以上建议，编制组对标准文本和编制说明进行了修改完善，并报送生态环境部生态环境监测司提请进行技术审查。

1.2.7 征求意见稿专家集中审查

2023年3月16日~17日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开了标准征求意见稿专家集中审查会，专家针对全系统示值误差等术语和定义、质量检查与关机的文字表述等提出了修改意见。编制组充分吸收采纳专家意见，对文本和编制说明进行了修改完善。

1.2.8 征求意见稿技术审查

2023年3月24日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开了标准征求意见稿技术审查会，形成以下意见：

（1）标准名称修改为：固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法；

（2）进一步完善示值误差术语定义的表述，优化仪器设备的描述，突出仪器性能控制指标，明确一次测量结果的数据量要求；

（3）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

针对上述审查意见，编制组对标准文本和编制说明进行了修改完善。

2 标准制订的必要性分析

2.1 理化性质与环境危害

(1) 甲烷的基本理化性质

甲烷，化学式 CH_4 ，是最简单的烃，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 °C，闪点-188 °C，熔点-182.5 °C，沸点-161.5 °C，微溶于水，溶于醇、乙醚，相对密度（空气=1）0.55，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) 甲烷的环境危害

甲烷对人基本无毒，但浓度过高时，使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、呼吸和心跳加速等，若不及时远离，可致窒息死亡。皮肤接触液化的甲烷，可致冻伤。

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定义

总烃是指在规定的测定条件下，在气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和，减去甲烷部分，即为非甲烷总烃。

非甲烷总烃（Non-Methane Hydrocarbon, NMHC）是环境监测领域常用的指标，属于表征废气中有机污染物的综合指标。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污染源类型密切相关。研究表明非甲烷总烃主要来源于汽车尾气、汽油挥发、工业排放、燃烧源和植物排放等^[1]。HJ 38 中规定非甲烷总烃是从总烃中扣除甲烷以后其他气态有机化合物的总和。

(4) 环境中 VOCs 的来源

由于 VOCs 在工业、农业和日常生活中的用途广泛，因而 VOCs 普遍存在于空气、水、土壤以及其它环境介质中，来源非常复杂，尤其是在燃料、油漆、粘合剂、除臭剂、冷冻剂等化工产品中，通常含有大量挥发性有机物；也有一些挥发性有机物来源于生产或生活中常见的化学反应，如用氯气在进行饮用水消毒时，就会产生多种挥发性有机卤化物。

环境中 VOCs 的排放来源按介质区分，可以分为大气排放、水体排放、土壤排放；按照排放主体区分，可以分为自然源和人为源。自然源是全球大气中 VOCs 的主要来源，包括生物排放（如植被、海洋、土壤微生物等）和非生物过程（如地球运动、森林燃烧等）。人为源主要包括工业排放、生物质燃烧、公路运输、化石燃料燃烧和非道路移动源等。据估算，每年全球自然源 VOCs 排放量约 11.5 亿吨碳，远大于人为源排放量。然而，近年来随着工业发展和城市化进程，人为源 VOCs 排放量呈逐年快速上升的趋势。人为源 VOCs 排放主要

指工业源和生活源，其中，工业源 VOCs 排放涉及行业众多，以固定污染源形式排放为主，具有排放强度大、浓度高、污染物种类多、持续时间长等特点，对局部空气质量的影响显著。工业源和生活源排放 VOCs 的途径主要有：

①垃圾燃烧处理。一些工业生产产生的废弃材料或者农村产生的秸秆经过燃烧就会产生大量的挥发性有机物。

②汽车尾气排放。机动车虽然给人们出行带来了极大的便利，但与此同时，大量排放的机动车尾气也产生了许多挥发性有机物。

③建筑施工。建筑工程施工过程往往需要大量使用油漆，这在一定程度上会加大环境中挥发性有机物排放量。

④工业生产。在有 VOCs 排放的工业源中，贡献最大的行业为基础化学原料制造，占工业源 VOCs 排放总量的 47.89%；其次为石油炼制行业，VOCs 排放贡献为 40.59%，排放的 VOCs 种类主要有苯系物、有机氯化物、氟利昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸和石油烃化合物等，而且石油炼制行业涉及排放环节多，并大多以无组织逸散，如储罐呼吸、阀门管件泄漏以及油品装卸过程等，对 VOCs 污染治理带来极大的困难；原油和天然气开采行业贡献相对较小，占该环节排放总量的 11.50%；肥料制造 VOCs 贡献最小，占比不到 1%。

⑤储存与运输。储存与运输环节 VOCs 排放主要来源于各类油品的存储和运输以及周转过程的无组织逸散。如存储过程中的储罐呼吸，运输过程的油罐车呼吸逸散，油品周转过程涉及的装卸逸散及油罐车和管道损耗等。其中，贡献量最大的为汽油储存与运输，占该环节 VOCs 排放总量的 41.35%，其次为原油和柴油储存与运输，占比分别为 30.72%和 27.93%。

⑥以 VOCs 为原料的工艺过程。以 VOCs 为原料的工艺过程主要包括食品和饮料制造、涂料及类似产品制造、化学原料药、合成纤维、橡胶制品和合成树脂等，其中贡献量最大的为食品和饮料制造，占比为 23.79%，包括成品糖制造、食用植物油食品制造和酒类制造，以白酒和发酵酒精制造中产生的 VOCs 为主；其次为涂料及其类似产品制造行业，贡献了该领域 19.01%的 VOCs，并以涂料制造过程的 VOCs 为主。

⑦含 VOCs 产品的使用。含 VOCs 产品的使用环节主要包括工业涂装行业、印刷和包装印刷、焦炭生产、制鞋业、合成革、火力发电、环境治理、非金属矿制品业、电子制造业、工业消费、木材加工、纺织印染等，其中贡献量最大的为工业涂装行业，占该领域 VOCs 排放总量的 46.78%。

（5）烃类环境危害

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。主要危害如下：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。此外，还可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。

非甲烷总烃浓度高，一般说明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，在一定条件下大气中的烃类与氮氧化物经日光照射产生一系列光化学反应而形成光化学烟雾，对城市臭氧和灰霾等复合型大气污染的形成也至关重要。甲烷在大多数光化

学反应中呈惰性。因此，《大气污染物综合排放标准》和多项行业排放标准中明确规定了非甲烷总烃的排放限值。

综上所述，为了减少温室气体排放和空气污染，对人为活动产生的甲烷、烃类等气态有机污染物进行环境管理十分必要。

(6) VOCs 对环境的影响

①对生物的危害作用。VOCs 对人体健康和其他生物的危害作用主要表现在 VOCs 的刺激性、腐蚀性和致癌致畸致突变的生物毒性。环境中的 VOCs 超过一定浓度，会刺激人的眼睛和呼吸道，出现皮肤过敏、咽痛与乏力等症状；VOCs 通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体后，可轻易通过血液-大脑的屏障，损害人体中枢神经，引发头疼等症状，同时也会对肝脏、肾脏产生危害。此外，VOCs 经大气光化学反应后会产生氧化性较强的气态污染物，例如臭氧和过氧乙酰硝酸等气态污染物，不仅会危害人体健康，而且还会伤害植物，严重时甚至导致其死亡。

②对大气环境的危害作用。VOCs 对大气环境的危害主要是形成光化学烟雾，破坏臭氧层，增强温室效应，并可引发雾霾天气。部分 VOCs 物质的光化学活性很强，是臭氧和二次有机气溶胶的主要前体物。VOC-NO_x 的光化学反应可导致大气中臭氧、过氧乙酰硝酸酯、PM_{2.5} 等物质的浓度急剧升高，形成刺激性光化学烟雾。VOCs 浓度水平升高，会使大气对流层的臭氧浓度积累，部分含氟、氯、溴等元素的卤代化合物（如氟利昂、四氯化碳）还可传输到大气平流层，破坏地球原有的臭氧层，温室效应进一步增强，造成全球性环境问题。有研究表明，二次有机气溶胶粒子在 PM_{2.5} 中的比重可达 20%~40%，还有部分 PM_{2.5} 直接由 VOCs 转化而来，因此，VOCs 也是引发雾霾天气的重要因素。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

(1) 标准规范管理的需要

全球气候变暖是当今世界面临的全球性问题，甲烷是重要的温室气体之一，我国关于甲烷的环境质量标准、污染物排放（控制）标准及监测标准方法均十分缺乏。目前，关于甲烷的污染物排放（控制）标准包括：《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）规定了厂界（防护带边缘）废气排放最高允许浓度，具体见下表 1；《煤层气（煤矿瓦斯）排放标准（暂行）》（GB 21522-2008）规定煤矿瓦斯抽放系统禁止排放高浓度瓦斯（甲烷体积分数≥30%），《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB 16889-2008）规定填埋工作面上 2m 以下高度范围内甲烷体积分数≤0.1%，导气管排放口的甲烷体积分数≤5%。

表 1 厂界（防护带边缘）废气排放最高允许浓度

控制项目	一级标准	二级标准	三级标准
甲烷/%（厂区最高体积浓度）	0.5	1	1

在我国现有的生态环境监测标准方法体系中，只有《固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定》（HJ 38-2017）、《空气和废气监测分析方法（第四版）》“总烃和非甲烷总烃测定方法-（B）”中的部分内容涉及甲烷的测定。因此，制订专门的甲烷便携式测试分析

方法标准十分必要。

细颗粒物和臭氧是大气环境的首要污染物，并且在很多城市臭氧逐渐成为大气污染的“主凶”，一般认为氮氧化物（NO_x）和挥发性有机物（VOCs）等臭氧前体物的大量排放造成臭氧污染加剧，因此环境管理工作对 VOCs 监测有强烈的需求。在工业生产中，众多企业向空气中排放大量 VOCs，如果对排放废气中的每种化合物进行定性、定量分析，则所需时间较长且费用极大，因此测定非甲烷总烃的含量是很好的替代方案，可表征 VOCs 的总体水平，并且检测时间短，费用低，与 VOCs 特征污染物的定性定量监测相结合，能较好地满足废气排放挥发性有机物环境管理的需求。在多项环境标准中都规定了非甲烷总烃的环境管理要求，表 2、表 3 列出部分排放限值，详细内容见相关标准。

从目前发布的排污许可证申请与核发技术规范来看，已经发布了 70 个，其中有 41 个技术规范对甲烷、非甲烷总烃和挥发性有机物提出了管理要求。

综上所述，为了减少温室气体排放和空气污染，对人为活动产生的甲烷、烃类及其衍生物进行标准规范管理十分有必要。

表 2 国家排放标准对非甲烷总烃的环境管理要求

标准名称	环境管理要求
《大气污染物综合排放标准》 (GB 16297-1996)	最高允许排放浓度 120 mg/m ³ , 最高允许排放速率 10 kg/h (15 m, 二级) (新污染源)
《炼焦化学工业污染物排放标准》 (GB 16171-2012)	排放浓度限值 (冷鼓、库区焦油各类贮槽, 苯贮槽): 120 mg/m ³ (现有企业)、80 mg/m ³ (新建企业)
《橡胶制品工业污染物排放标准》 (GB 27632-2011)	排放浓度限值: ①炼胶、硫化装置: 20 mg/m ³ (现有企业)、10 mg/m ³ (新建企业); ②胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶装置: 120 mg/m ³ (现有企业)、100 mg/m ³ (新建企业)
《轧钢工业大气污染物排放标准》 (GB 28665-2012)	排放浓度限值 (涂层机组): 100 mg/m ³ (现有企业)、80 mg/m ³ (新建企业)、50 mg/m ³ (特别排放限值)
《电池工业污染物排放标准》 (GB 30484-2013)	排放浓度限值 (锂离子/锂电池): 80 mg/m ³ (现有企业)、50 mg/m ³ (新建企业)
《石油炼制工业污染物排放标准》 (GB 31570-2015)	排放浓度限值: ①重整催化剂再生烟气: 60 mg/m ³ (新建企业)、30 mg/m ³ (特别排放限值); ②废水处理有机废气收集处理装置: 120 mg/m ³ (新建企业)、120 mg/m ³ (特别排放限值)
《合成树脂工业污染物排放标准》 (GB 31572-2015)	排放浓度限值 (所有合成树脂): 100 mg/m ³ (新建企业)、60 mg/m ³ (特别排放限值)
《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015)	排放浓度限值 (废水处理有机废气收集处理装置): 120 mg/m ³ (新建企业)、120 mg/m ³ (特别限值); 去除效率: ≥95% (含卤代烃有机废气及其它有机废气), ≥97% (特别限值)
《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》 (GB 15581-2016)	排放浓度限值 (聚氯乙烯企业): 50 mg/m ³ (新建企业)、20 mg/m ³ (特别排放限值)
《制药工业大气污染物排放标准》 (GB 37823-2019)	TVOC 排放浓度限值: 150 mg/m ³ , 特别排放限值 100 mg/m ³ 非甲烷总烃排放浓度限值: 100 mg/m ³ , 特别排放限值 60 mg/m ³
《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》 (GB 37824-2019)	TVOC 排放浓度限值: 120 mg/m ³ , 特别排放限值 80 mg/m ³ 非甲烷总烃排放浓度限值: 100 mg/m ³ , 特别排放限值 60 mg/m ³
《农药制造工业大气污染物排放标准》 (GB 39727-2020)	非甲烷总烃排放浓度限值: 100 mg/m ³
《储油库大气污染物排放标准》 (GB 20950-2020)	非甲烷总烃排放浓度限值: 25 g/m ³
《铸造工业大气污染物排放标准》 (GB 39726-2020)	非甲烷总烃排放浓度限值: 100 mg/m ³
《陆上石油天然气开采工业大气污染物排放标准》 (GB 39728-2020)	非甲烷总烃排放浓度限值: 120 mg/m ³

表 3 主要地方标准对非甲烷总烃的环境管理要求

标准名称	环境管理要求
北京市《大气污染物排放标准》 (DB 11/501-2017)	最高允许排放浓度: 80 mg/m ³ (I时段)、50 mg/m ³ (II时段)、20 mg/m ³ (半导体及电子产品、医药制造业); 最高允许排放速率: 3.6 kg/h (15 m)
北京市《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB 11/447-2015)	生产工艺单元排放浓度限值: 焚烧处理 20 mg/m ³ , 非焚烧处理 100 mg/m ³ , 处理效率≥97%
北京市《防水卷材行业大气污染物排放标准》 (DB 11/1055-2013)	最高允许排放浓度: 40 mg/m ³ (I时段)、20 mg/m ³ (II时段); 最高允许排放速率: 0.8 kg/h (15 m)
北京市《印刷业挥发性有机物排放标准》 (DB 11/1201-2015)	挥发性有机物排放浓度限值: 50 mg/m ³ (I时段), 30 mg/m ³ (II时段)
北京市《木质家具制造业大气污染物排放标准》(DB 11/1202-2015)	排气筒排放浓度限值: 40 mg/m ³ (I时段), 10 mg/m ³ (II时段)
北京市《工业涂装工序大气污染物排放标准》 (DB 11/1226-2015)	排气筒排放浓度限值: 80 mg/m ³ (I时段), 50 mg/m ³ (II时段)
北京市《汽车整车制造业(涂装工序)大气污染物排放标准》(DB 11/1227-2015)	排气筒排放浓度限值: 30 mg/m ³ (I时段), 25 mg/m ³ (II时段)
上海市《大气污染物综合排放标准》 (DB 31/933-2015)	大气污染物排放限值: 最高允许排放浓度 70 mg/m ³ , 最高允许排放速率 3.0 kg/h
上海市《生物制药行业污染物排放标准》 (DB 31/373-2010)	大气污染物排放限值: 最高允许排放浓度 120 mg/m ³ (现有污染源)、80 mg/m ³ (新污染源), 最高允许排放速率 10 kg/h
上海市《汽车制造业(涂装)大气污染物排放标准》(DB 31/859-2014)	大气污染物排放限值: 最高允许排放浓度 30 mg/m ³ , 最高允许排放速率 32 kg/h
上海市《印刷业大气污染物排放标准》 (DB 31/872-2015)	大气污染物排放限值: 最高允许排放浓度 50 mg/m ³ , 最高允许排放速率 1.5 kg/h
上海市《涂料、油墨及类似产品制造工业大气污染物排放标准》(DB 31/881-2015)	大气污染物排放限值: 最高允许排放浓度 50 mg/m ³ , 最高允许排放速率 2.0 kg/h
上海市《船舶工业大气污染物排放标准》 (DB 31/934-2015)	大气污染物排放限值: 最高允许排放浓度 50 mg/m ³ (预处理)、70 mg/m ³ (室内涂装); 最高允许排放速率 1.5 kg/h (预处理)、21 kg/h (室内涂装)
浙江省《生物制药工业污染物排放标准》 (DB 33/923-2014)	大气污染物排放限值: 最高允许排放浓度 120 mg/m ³ (现有污染源)、80 mg/m ³ (新建污染源)
浙江省《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》(DB 33/2015-2016)	大气污染物排放限值: 最高允许排放浓度 80 mg/m ³ (所有企业)、60 mg/m ³ (特别排放限值)
广东省《大气污染物排放限值》 (DB 44/27-2001)	①第一时段: 最高允许排放浓度 120 mg/m ³ , 最高允许排放速率 10 kg/h (二级); ②第二时段: 最高允许排放浓度 120 mg/m ³ , 最高允许排放速率 8.4 kg/h (二级)
重庆市《大气污染物综合排放标准》	大气污染物排放限值: 最高允许排放浓度 120 mg/m ³ , 最高允许排放速率

标准名称	环境管理要求
(DB 50/418-2016)	10 kg/h (15 m)
重庆市《汽车整车制造表面涂装大气污染物排放标准》(DB 50/577-2015)	①现有企业I时段：排放浓度限值 120 mg/m ³ (主城区)、120 mg/m ³ (其他区域)；最高允许排放速率 (15 m) 7.7 kg/h (主城区)、8.5 kg/h (其他区域)；②新建企业、现有企业II时段：排放浓度限值 30 mg/m ³ (主城区)、50 mg/m ³ (其他区域)；最高允许排放速率 3.6 kg/h (主城区)、4.3 kg/h (其他区域)

(2) 温室气体监测技术支撑的需要

《京都议定书》明确了二氧化碳 (CO₂)、甲烷 (CH₄)、一氧化二氮 (N₂O)、六氟化硫 (SF₆)、氢氟碳化物 (HFCs)、全氟化碳 (PFCs) 6 种温室气体。《京都议定书》颁布之前，国际相关组织和欧美国家主要开展 CO₂、CH₄ 和 N₂O 的监测工作，《京都议定书》颁布后，监测指标逐渐覆盖上述 6 种温室气体。《巴黎协定》实施后，更是如此。其中甲烷作为温室气体的监测指标，急需开展便携式监测方法的研究，以支撑污染溯源监测。

(3) 污染防治、攻坚方案等环境管理的需要

《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》《重点行业挥发性有机物综合治理方案》等一系列政策方案的出台，极大推动了 VOCs 治理和监测工作发展。如生态环境部发布《2020 年挥发性有机物治理攻坚方案》后，标志着 2020 年夏季 (6~9 月) VOCs 治理攻坚行动正式开始，要求把夏季 VOCs 攻坚行动放在重要位置，作为打赢蓝天保卫战的关键举措。

(4) 监测技术发展的需要

现阶段固定污染源废气中总烃、甲烷、非甲烷总烃的测定尚停留在实验室阶段，主要以现场采集样品，转交实验室用 GC-FID 检测、分析^[2-6]。样品采集-保存运输-定量分析过程复杂，监测分析周期长。当采集的为高温废气时，有研究表明注射器采样会发生冷凝损失^[7-8]，无法复原实际烟气排放的非甲烷总烃等问题。因此，目前对于挥发性有机物监测方法，无论采集、样品保存还是运输，都不可避免地会引起样品的损失、吸附或者二次转化，不能反映废气挥发性有机物的真实排放情况^[9-11]。而且，大量的样品采集与运输会增加监测人员的工作量，且滞后的检测分析不利于对排污企业进行及时有效监管，而现场监测方法最大程度地保留了样品的原有特点，使分析结果更真实反映污染物的排放情况。《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822-2019) 中厂区内 VOCs 已经明确采用便携式监测仪器开展监测，因此制订可操作性强的现场总烃、甲烷和非甲烷总烃的便携式监测分析方法显得尤为必要。

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

USEPA 在 NSPS (40CFR PART 60) 中，推出了相配套的固定源废气中 VOCs 监测方法标准，即 EPA Method 18、25、25A、25B^[15-17]，分析结果均用有机碳 (TOC) 以体积分数 ppmvC 表示，国外关于固定源废气中甲烷或 NMHC 的监测标准调研结果见表 4。

3.2 国内相关分析方法研究

国内已有监测技术规范中，《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 1012）、《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 38-2017）^[13]、《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 604-2017）^[14]、《空气和废气监测分析方法》（第四版）总烃和非甲烷总烃测定法-（B）^[12]与本标准的制订密切相关，因此将上述 4 个标准和方法作为国内主要参考依据。国内相关分析方法与原理见表 4。

3.3 国内外常见非甲烷总烃仪器设备技术参数

国内外常见的便携式非甲烷总烃测试仪器设备具体技术参数见表 5。

表 4 相关的国内外监测标准调研情况

序号	标准编号	标准名称	方法原理	检出限	零点漂移	量程漂移	示值误差	系统误差	干扰情况
1	ISO 25139-2011	固定源排放使用气相色谱法测定甲烷浓度的手工方法	采样袋或采样罐采样后，直接进样，GC-FID检测固定污染源中的甲烷。再用便携式检测仪测得总烃值后，和甲烷的差值即是非甲烷总烃数值。	甲烷: 2.0 mg/m ³	无	无	无	无	采样气体中的水分含量高或采样包含非烃类化合物（包括醛类）的有机化合物混合物时的响应降低。 在采样管路中插入一个冷凝器，以除去气流中的水分并捕获水溶性的总气态有机物。
2	BS EN 12619-2013	固定源排放总气态有机碳质量浓度的测定 连续火焰离子化检测器法	将气样注入氢火焰离子检测器中，通过施加直流电气样中会产生特定的电离电流，该电流可通过合适的设备进行测量。需要规定的测试气体来确定响应系数，这些响应系数可通过多种方法产生，包括静态方法（气体收集器或直接注入）或动态方法（例如蒸汽压力法或来自压缩气瓶中经认证的测试气体）。	0.4 mg/m ³	无	无	无	无	1.如果颗粒过滤器堵塞或是出现水汽凝结，气样流量会减小，仪器读数也会变小，导致浓度偏低。为了保持整个仪器的清洁，需要在气样进入仪器前进行过滤。为避免在仪器中水汽凝结，气样在进入燃烧室前需要加热。 2.燃烧室本身的污染也可能导致读数过低，由于燃烧室内的高温，如果气样中含有硅化合物会导致电极绝缘性的增加，这将减小燃烧气体中通过的电流，进而导致浓度偏低。 3.仪器周围的环境空气也可能含有烃类气体对测试结果造成干扰。 4.SO ₂ 、NO、NO ₂ 、O ₂ 造成的干扰。

序号	标准编号	标准名称	方法原理	检出限	零点漂移	量程漂移	示值误差	系统误差	干扰情况
3	EPA Method 25	以碳计总气态非甲烷有机物的测定	测定固定污染源中的总气态非甲烷有机物，碳分子筛柱将非甲烷有机物分离后，将其催化氧化为二氧化碳，再还原为甲烷，用 FID 检测。	非甲烷有机物 检出下限：50 ppm	无	无	无	无	CO ₂ 在分析中会产生干扰，当样品的含湿量较高，疏水阱中形成的冰含有溶解或截留的 CO ₂ ，在冲洗过程中未去除时，这种干扰会很大。 第一种方法是清除背景二氧化碳时先清除捕集阱，以防止再蒸发和有机物的损失。 第二种方法是维持冷凝水阱中高沸点的有机物解吸过程中的高载气流速。对二氧化碳和含湿量高的样品分析表明，采用改良捕集阱回收系统可显著减少二氧化碳的干扰。
4	EPA Method 25A	总气态有机物（TOC）浓度的测定火焰离子化分析法	由加热采样管、管路、玻璃纤维过滤器和 FIA 分析器构成现场再现分析，直接连续测定总碳氢化合物浓度，主要用于含烷烃、烯烃及芳香烃的气态有机物测定。便携式检测仪测得总烃值后，配合高温催化装置测得甲烷值，两者的差值即是非甲烷总烃数值。	TOC 检出限：0.1 mg/m ³	相对误差 不超过 ±3%	无	无	无	采样气体中的水分含量高或采样包含非烃类化合物（包括醛类）的有机化合物混合物时的响应降低。 在采样管路中插入一个冷凝器，以除去气流中的水分并捕获水溶性的总气态有机物。
5	HJ 38-2017	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	将气体样品直接注入具氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，分别在总烃柱和甲烷柱上测定总烃和甲烷的含量，两者之差即非甲烷总烃的含量。同时以除烃空气代替样品，测定氧在总烃柱上的响应值，以扣除样品中氧对总烃测定的干扰。	甲烷、总烃 0.06 mg/m ³ （以碳计）； 非甲烷总烃 0.07 mg/m ³ （以碳计）。	无	无	无	无	废气中的颗粒物可通过采样管滤尘装置消除或减少。以除烃空气测定氧的空白值，在测量时通过自动扣除氧峰干扰。

序号	标准编号	标准名称	方法原理	检出限	零点漂移	量程漂移	示值误差	系统误差	干扰情况
6	DB11/T 1367-2016	固定污染源废气 甲烷/总烃/非甲烷总烃的测定 便携式氢火焰离子化检测器法	用便携式检测仪以氢火焰离子化检测器（以下简称 FID）分别测定废气中总烃及甲烷烃的含量，两者之差即为非甲烷总烃的含量。	0.1 mg/m ³	无	无	≤5% （浓度 < 40 mg/m ³ 时，≤ 10%，以碳计）	≤5% （浓度 < 40 mg/m ³ 时，≤ 10%，以碳计）	废气中的颗粒物可通过采样管滤尘装置消除或减少。以除烃空气测定氧的空白值，在测量时通过自动扣除氧峰干扰。
7	DB23/T 2109-2018	固定污染源废气 甲烷/总烃/非甲烷总烃的测定 便携式氢火焰离子化检测器法	废气样品分别进入总烃检测单元和甲烷催化转换单元（甲烷催化转换单元能够将除甲烷以外的其他有机化合物全部转化为二氧化碳和水），经氢火焰离子化检测器（以下简称 FID）分别测定总烃及甲烷的含量（以碳计），两者之差即为非甲烷总烃的含量（以碳计）。	0.1 mg/m ³	无	无	≤5% （浓度 < 40 mg/m ³ 时，≤ 10%，以碳计）	≤5% （浓度 < 40mg/m ³ 时，≤ 10%，以碳计）	废气中的颗粒物可通过采样管滤尘装置消除或减少。以除烃空气测定氧的空白值，在测量时通过自动扣除氧峰干扰。

序号	标准编号	标准名称	方法原理	检出限	零点漂移	量程漂移	示值误差	系统误差	干扰情况
8	DB35/T 1913-2020	固定污染源废气 非甲烷总烃的测定 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法	将气态样品导入便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器分析，同一个样品分别通过总烃检测单元和甲烷检测单元（甲烷检测单元为通过催化剂将总烃中除甲烷以外的其他有机化合物催化氧化为二氧化碳和水的单元）依次测定总烃和甲烷的含量，两者之差即为非甲烷总烃的含量，结果以碳计。	0.1 mg/m ³	无	无	≤5% （浓度 < 40 mg/m ³ 时，不超过10%）	≤ 5% C.S.	废气中的颗粒物可通过采样管滤尘装置消除或减少。 以除烃空气测定氧的空白值，在测量时通过自动扣除氧峰干扰。
9	DB37/T 3922-2020	固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法	将废气样品导入便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器分析仪，分别通过总烃检测单元和甲烷检测单元（甲烷检测单元是通过催化剂将总烃中除甲烷以外的其他有机化合物全部转化为二氧化碳和水的单元）测定总烃和甲烷的含量，两者之差即为非甲烷总烃的含量。	总烃、甲烷的检出限均为 0.14 mg/m ³ （以甲烷计）；非甲烷总烃的检出限为 0.10 mg/m ³ （以碳计）	无	无	不超过 ± 10%	不超过 ± 10%	氧气对样品测定有干扰，便携式分析仪通过测定除烃空气得到氧峰，并在测量样品时自动扣除氧峰来消除干扰。废气中的颗粒物易吸附在分析仪管路内，影响样品测定，可通过采样管前端过滤装置进行消除。

表 5 国内外常见便携式非甲烷总烃监测仪器技术参数

序号	仪器厂家	仪器型号	检出限	量程范围	分辨率	示值误差	重复性	稳定性	响应时间	采样流量	方法原理
1	美国 Thermo Fisher	5800GO	0.05 mg/m ³ (以碳计)	0~5000 mg/m ³ (以碳计) 可调	0.01 mg/m ³	±2%	±1.5%	±0.5%量程 /24 小时漂移	2 分钟/次	约 100 ml/min	GC-FID
2	美国 Honeywell	Aura FS	0.05 mg/m ³ (以碳计)	0~10000 mg/m ³ (以碳计)	0.01 ppm	≤1.0% (10 ppm 甲烷)	RSD<1 %	不超过 ±2.0%满量 程	≤2 min	1 L/min	GC-FID
3	杭州谱育 科技发展 有限公司	EXPEC 3200	0.07 mg/m ³	0~20 mg/m ³ ; 0~200 mg/m ³ ; 其他量程可定制	0.01 mgC/Nm ³	<2%满量 程 (甲烷)	RSD≤ 2% (甲 烷)	24 小时漂移 <5%满量程 (甲烷)	≤2 min	≥0.5 L/min	GC-FID
4	青岛众瑞 智能仪器 有限公司	ZR-7220	0.8 mg/m ³	0~400 mg/m ³	0.01 mg/m ³	≤±2 mg/m ³ (< 100 mg/m ³ , 甲烷) ≤ ±2% (≥ 100 mg/m ³ , 甲烷)	RSD≤ 2%	不超过 ±2.0%满量 程	≤2 min	≥0.6 L/min	GC-FID
5	拾亿生态 技术(北 京)有限 公司	SE 3800	0.1 ppm 或 0.05 mg/m ³	0~10000 mg/m ³ 量程可进行多点校准	0.01 ppm / mg/m ³	优于量程的 2%	RSD≤ 1%	24 小时漂移 <5%满量程 (甲烷)	非甲烷总 烃 1 min; 苯系物 5 min	0.5 L/min	GC-FID

序号	仪器厂家	仪器型号	检出限	量程范围	分辨率	示值误差	重复性	稳定性	响应时间	采样流量	方法原理
6	北京雪迪龙科技股份有限公司	MODEL3080GC-NMHC	0.13 $\mu\text{mol/mol}$ (以碳计)	(0~20/200/12000) $\mu\text{mol/mol}$ (以碳计,量程可选)	-	$\leq \pm 5\%FS$	$RSD \leq 2\%$ (甲烷)	1.18% FS/24h (丙烷)	$\leq 2 \text{ min}$	100 ml/min	GC-FID
7	上海森谱科技有限公司	P200	0.06 mg/m^3	0~10000 mg/m^3	0.05 mg/m^3	$< 2\%$ 满量程 (甲烷)	$RSD \leq 2\%$ (甲烷)	24小时漂移 $< 5\%$ 满量程 (甲烷)	$\leq 2 \text{ min}$	$\geq 0.5 \text{ L/min}$	GC-FID
8	中新科(南京)检测仪器有限公司	ZXK200	0.06 mg/m^3	0~10000 mg/m^3	0.05 mg/m^3	$< 2\%$ 满量程 (甲烷)	$RSD \leq 2\%$ (甲烷)	24小时漂移 $< 5\%$ 满量程 (甲烷)	$\leq 2 \text{ min}$	$\geq 0.5 \text{ L/min}$	GC-FID
9	江苏尚维斯环境科技有限公司	GC-2001	0.06 mg/m^3 (以碳计)	0~10000 mg/m^3 (以碳计)	0.01 mg/m^3	$\leq \pm 2.0\%FS$	$RSD \leq 2\%$	不超过 $\pm 2.0\%$ 满量程	$\leq 2 \text{ min}$	1 L/min	GC-FID
10	天津华翼科技有限公司	H5230	0.03 mg/m^3 (以碳计)	0~10000 mg/m^3 (以碳计)	0.01 mg/m^3	$\leq \pm 2.0\%FS$	$RS \leq 1.5\%$	不超过 $\pm 1.0\%$ 满量程	$\leq 2 \text{ min}$	0.8 L/min	GC-FID
11	青岛明华电子仪器有限公司	MH3500A	0.13 mg/m^3 (以碳计)	0~10000 mg/m^3 (以碳计)	0.01 mg/m^3	$\leq \pm 2\%F.S$	$RSD \leq 2\%$	不超过 $\pm 1.0\%$ 满量程	$\leq 2 \text{ min}$	0.8 L/min	GC-FID

序号	仪器厂家	仪器型号	检出限	量程范围	分辨率	示值误差	重复性	稳定性	响应时间	采样流量	方法原理
12	南京卡佛科学仪器有限公司	Da Vinci	0.06 mg/m ³	0~50000 ppm, 量程多点校准	0.01 mg/m ³	<2%满量程 (甲烷)	RSD<1%	±0.5%量程/24 小时漂移	≤1.7 min	≥0.5 L/min	GC-FID
13	意大利 POLLUTION	PF-300	0.07 mgC/Nm ³	0~20/50/150/500/5000/10000/20000/100000 mgC/Nm ³	0.01 mgC/Nm ³	≤5%f.s	≤1%	≤1%	2 S (T90)	800 ml/min	催化 FID
14	英国 signal	SOLAR	0.05 mg/m ³ 或 0.1 ppm	0~10/100/1000/10000/100000 单位可选择 ppm 或者 mg/m ³	0.01 ppm / mg/m ³	优于量程的 1%	优于 1% 全量程	优于 1% 全量程	2 秒	0.3~3 L/min	催化 FID; 可配备双 FID 检测器
15	英国 signal	Model 3010	0.05 mg/m ³ 或 0.1 ppm	0~10/100/1000/10000/100000 单位可选择 ppm 或者 mg/m ³	0.01 ppm / mg/m ³	优于量程的 1%	优于 1% 全量程	优于 1% 全量程	2 秒	0.3~3 L/min	催化 FID
16	奥地利 JCT	JFID	0.05 mg/m ³	A: 0~100000 mg/m ³ 中间可根据用户需求进行添加量程段或多点校准 B: 0~500000 ppm 中间可根据用户需求进行添加量程段或多点校准	0.01 ppm / mg/m ³	优于量程的 1%	优于 1% 全量程	优于 1% 全量程	2 秒	0.5 L/min	催化 FID

序号	仪器厂家	仪器型号	检出限	量程范围	分辨率	示值误差	重复性	稳定性	响应时间	采样流量	方法原理
17	日本 HORIBA	APHA-37 0	0.5 ppm	0~ 50/200/500/1000/2000 ppmC	0.1 ppm	±2.0%FS	±2.0% FS	±2.0%FS	60 s	0.9 L/min	催化 FID
18	青岛崂应 环境科技 有限公司	崂应 3035 型	0.07 mg/m ³ (以碳计)	0~30000 mg/m ³	0.01 mg/m ³	≤±2%F.S.	≤2.0%	1 h 数据变化 不大于 5.0%	30 s	1 L/min	催化 FID
19	天津华翼 科技有限 公司	H5210	0.03 mg/m ³ (以碳计)	0~30000 mg/m ³ (以碳 计)	0.01 mg/m ³	≤±2.0%FS	RSD≤ 1.5%	不超过 ±1.0%满量 程	≤2 s	1.0 L/min	催化 FID
20	杭州谱育 科技发展 有限公司	EXPEC 3200	0.07 mg/m ³	0~20 mg/m ³ ; 0~200 mg/m ³ ; 其他量程可定制	0.01 mg/m ³	<2%满量 程 (甲烷)	RSD≤ 2% (甲 烷)	24 h 漂移< 5%满量程 (甲 烷)	30 s	≥0.5 L/min	催化 FID
21	美国 Nutech 公 司	Nutech30 00	≤ 0.07mg/m ³ (以 碳计)	0~10/100/1000 /10000mg/m ³ ; (以碳 计, 自动量程, 可扩展)	0.01mg/m ³	≤2% 满量 程	≤1%	≤1%	≤1s	≥0.5L/min	催化双 FID

3.4 文献资料研究

目前，总烃、甲烷和非甲烷总烃的主要监测方法是实验室气相色谱法，色谱技术在准确性定量测量方面具有技术优势。但是，由于需要将现场的样品采集后送到实验室再进行测量分析，具有明显的滞后性；同时，样品的取样、运输与储存的过程会使监测结果出现偏差。而要实现对固定污染源废气排放的真正污染防治，实现对污染源特别是重点污染源进行减排核算，需要准确掌握VOCs的排放浓度和排放量。在环境执法监测和应急监测中，需要在现场能即时获取污染物的测量结果，以便及时采取相应的控制措施，这就需要便携式仪器方法实现快速测量，而实验室检测无法满足这些要求。

本方法主要根据目前国内便携式甲烷、非甲烷总烃监测现状及我国VOCs污染现状及面临的形势，同时做好与《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 38-2017）和《环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪器技术要求及检测方法》（HJ 1012-2018）等现行标准规范内容的衔接，结合研究结果进行标准制订工作^[19-22]。

3.5 本标准与国内外相关标准的关系

通过调研，本标准的技术内容在监测指标、技术路线上与国外标准有所不同，国外标准中以总气态有机物（TOC）为监测指标的居多，技术路线上国外标准中采取现场气袋或罐采样、然后向直读仪器进样测试为主。因此，本标准是对国外标准的一种补充和创新。

在国内标准方面，目前我国已发布实施了《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 38-2017）和《环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪器技术要求及检测方法》（HJ 1012-2018）等现行标准规范。本标准与HJ 38-2017的技术路线是一样的，但是，HJ 38-2017采取现场采样—实验室分析的方式，本标准采取现场直读测试的方式，因此，更能避免现场采样—实验室分析时效性低、样品易变化失真等问题，是对现行标准的一种补充和创新。在仪器性能要求方面，本标准与HJ 1012-2018是相衔接的。

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

- (1) 满足生态环境部发布的《国家生态环境标准制修订工作规则》的要求；
- (2) 符合《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）的规定；
- (3) 遵循《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的原则；
- (4) 制订本标准首先考虑符合我国的有关法律和法规；方法标准使用的便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法立足国内生产仪器的广泛调研；方法的检出限、测定下限、测量范围与我国固定污染源排放总烃、甲烷和非甲烷总烃浓度相适应，方法具备强的抗干扰能力；参考其他国家或组织制订的相关标准；确保制订的分析方法标准科学、合理、严谨，

满足相关环保大气污染物排放标准和环境监测工作对测定总烃、甲烷和非甲烷总烃浓度的要求。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中的总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定。

本标准的主要内容包括：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、测试步骤、结果计算与表示、准确度、质量保证和质量控制、注意事项等。

4.3 标准制订的技术路线

本标准制订过程中，在参考国内外文献资料基础上，通过实验确定方法检出限、测定下限、精密度和正确度等方法特性指标，完善质量保证和质量控制内容，并进行方法验证，保证方法的科学性、规范性和可操作性。本标准的制订技术路线见图 1。

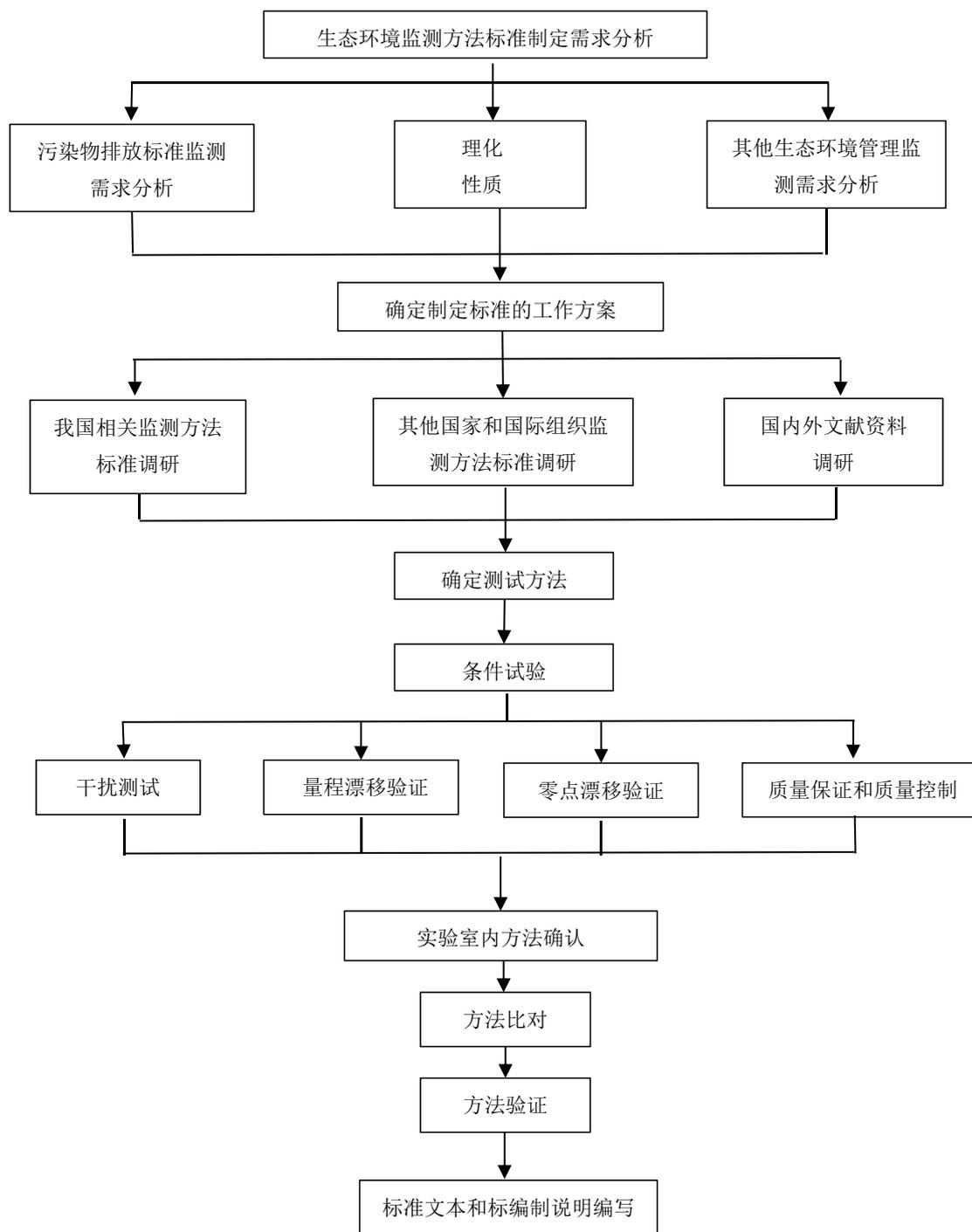


图 1 标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本方法研究的目标是制订测定固定污染源废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的便携式气相色谱—氢火焰离子化检测器法。

标准制订过程中，严格按照论证确定的技术路线开展研究，达到了既定的目标。为了便于标准的使用以及结果的计算与表示等，通过方法研究实验和方法验证实验，明确了本标准的方法检出限、测定下限。

为了能够获得准确、可靠的监测数据，标准制订过程中加强质控技术研究，明确了质量保证和质量控制要求，规定了注意事项等。

5.2 适用范围

本标准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气相色谱—氢火焰离子化检测器法。

当进样体积为 1.0 ml 时，本方法测定固定污染源有组织排放废气中总烃、甲烷的检出限均为 0.2 mg/m³（以甲烷计），测定下限均为 0.8 mg/m³（以甲烷计），非甲烷总烃的检出限为 0.2 mg/m³（以碳计），测定下限为 0.8 mg/m³（以碳计）。

制订依据：

根据HJ 168第8.6条的规定（适用范围中应说明该标准适用的环境监测要素，目标物以及分析方法），因此，本标准中规定“本标准适用于固定污染源有组织排放废气中的总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定”。

此部分内容的标题为“适用范围”，同时也参照HJ 38等的规定，在此部分规定“本标准适用于固定污染源有组织排放废气中的总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定”。

根据 HJ 168 第 8.6 条的规定（适用范围中应说明目标物的检出限、测定下限和测定上限（必要时）或测定范围），在校准量程 40.2 ppm 的条件下，编制组采用青岛明华电子仪器有限公司 MH3500A 型便携式甲烷非甲烷总烃分析仪，测定总烃和甲烷的检出限均为 0.2 mg/m³。6 家验证实验室的验证结果显示，总烃检出限为 0.03 mg/m³~0.15 mg/m³，甲烷检出限为 0.03 mg/m³~0.13 mg/m³（见表 6、表 7），因此验证数据均能满足编制组测试方法检出限的要求，同时 HJ 1012 中规定固定污染源 II 型设备检出限≤0.5 mg/m³，现场验证的检出限满足该要求。据此做出规定：“总烃的方法检出限为 0.2 mg/m³，测定下限为 0.8 mg/m³。甲烷的方法检出限为 0.2 mg/m³，测定下限为 0.8 mg/m³。” HJ 38 中规定总烃和甲烷的检出限均为 0.06 mg/m³，考虑到现场便携式设备因为其现场测试条件和设备预处理设施等因素的影响，会导致便携式方法检出限略高于实验室方法。非甲烷总烃的方法检出限以甲烷和总烃的方法检出限高者计，因此非甲烷总烃的检出限为 0.2 mg/m³（以碳计），测定下限为 0.8 mg/m³（以碳计），同时明确非甲烷总烃以碳计。

表6 方法检出限、测定下限汇总表（总烃）

实验室号	试样			
	检出限		测定下限	
	μmol/mol	mg/m ³	μmol/mol	mg/m ³
1	0.13	0.09	0.52	0.37
2	0.07	0.05	0.28	0.20
3	0.03	0.03	0.12	0.09

实验室号	试样			
	检出限		测定下限	
	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3
4	0.15	0.11	0.60	0.44
5	0.05	0.04	0.20	0.14
6	0.05	0.04	0.20	0.14

表7 方法检出限、测定下限汇总表（甲烷）

实验室号	试样			
	检出限		测定下限	
	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3
1	0.13	0.09	0.52	0.37
2	0.07	0.05	0.28	0.20
3	0.03	0.03	0.12	0.09
4	0.13	0.10	0.52	0.40
5	0.05	0.04	0.20	0.14
6	0.05	0.04	0.20	0.14

5.3 规范性引用文件

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 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 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

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ 836 固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法

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

制订依据：

依据标准的主要技术内容以及正文中引用到的标准情况，在规范性引用文件中列明。

5.4 术语和定义

列出了总烃、非甲烷总烃、校准量程、示值误差、零点漂移、量程漂移、系统偏差等术语和定义。

制订依据：

依据 HJ 168 的规定，“术语和定义”是标准的可选要素。

为便于本标准的阅读和使用，结合本标准内容，增加“术语和定义”要素，具体包括：

总烃、非甲烷总烃、校准量程、示值误差、零点漂移、量程漂移、系统偏差。这些定义参考了国内现行 HJ 38-2017、HJ 57-2017、HJ 1012-2018 和 HJ 1131-2020 等相关内容。

总烃：HJ 38 中总烃定义为“在本标准规定的测定条件下，在气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和”；HJ 1012 中总烃定义为“分别将在 HJ 38、HJ 604 规定的条件下，氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和（除另有说明，结果以碳计）”。综合以上 2 个标准的定义，总烃定义调整为“在便携式气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和（除另有说明，结果以甲烷计）”。定义中突出了便携式方法，明确了监测结果以甲烷计。

非甲烷总烃：HJ 38 中非甲烷总烃定义为“在本标准规定的测定条件下，从总烃中扣除甲烷以后其他气态有机化合物的总和（除非另外说明，结果以碳计）”；HJ 1012 定义为“在 HJ 38、HJ 604 规定的条件下，氢火焰离子化检测器上有响应的除甲烷外的其他气态有机化合物的总和（除另有说明，结果以碳计）”。综合以上 2 个标准的定义，非甲烷总烃定义调整为“本标准规定的测定条件下，在便携式气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的除甲烷外的其他气态有机化合物的总和（除另有说明，结果以碳计）”。定义中突出了便携式气相色谱仪，明确了监测结果以碳计。

校准：《通用计量术语及定义》（JJF 1001-2011）对校准的定义为“指在规定条件下的一组操作，其第一步是确定由测量标准提供的量值与相应示值之间的关系，第二步则是用此信息确定由示值获得测量结果的关系，通常只把上述定义中的第一步认为校准。”为与 JJF 1001-2011 标准相衔接，本标准结合生态环境监测工作实际情况，对校准进行了定义，将校准定义为“在规定条件下测定测量标准，确定测量标准提供的量值与相应示值之间的关系。”

调整：《通用计量术语及定义》（JJF 1001-2011）对调整的定义为“为使测量系统提供相应于给定被测量值的指定示值，在测量系统上进行的一组操作。”根据 JJF 1001-2011 的定义，校准与调整是两个概念，在测量过程中也是两个操作，校准是调整的先决条件，调整是校准后对仪器进行的校正操作。为与 JJF 1001-2011 标准相衔接，本标准结合生态环境监测工作实际情况，将调整定义为“为使测量系统提供相应于给定被测量值的指定示值，在测量系统上进行的一组操作。”

校准量程：HJ 57 将校准量程定义为“仪器的校准上限，为校准所用标准气体的浓度值（进行多点校准时，为校准所用标准气体的最高浓度值），校准量程（以下用 C.S.表示）应小于或者等于仪器的满量程”。本标准定义与其基本一致，为了避免误读，删除了“仪器的校准上限”的表述，同时与 EPA M7E 衔接，最终改为“仪器校准的浓度上限，由校准用最高浓度标准气体标准值确定，应小于或等于仪器的满量程，用 C.S.表示”。

示值误差：HJ 1131 将示值误差定义为“标准气体直接导入分析仪的测量结果与标准气体的标准值之间的绝对误差或相对误差”。为使术语的内涵同时适用于系统示值误差和分析仪示值误差，本术语中将标准气体直接导入分析仪改为标准气体导入仪器。

零点漂移、量程漂移：HJ 1131 将零点漂移、量程漂移定义为“在规定时间内，仪器对同一零气/校准量程气体的测定结果之间的差值或差值与校准量程的百分比”。本标准中零点漂移和量程漂移定义衔接 HJ 1131。

系统偏差：定义为“标准气体直接导分析仪（直接测定模式）得到的测定结果与标准气体由采样管导入分析仪（系统测定模式）得到的测量结果之间的差值或差值与校准量程的百分比”。

5.5 方法原理

连续抽取样品导入仪器，分别通过总烃柱和甲烷柱后进入氢火焰离子化检测器，分别测得废气中总烃和甲烷的含量，两者之差即为非甲烷总烃的含量。

制订依据：

《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 38-2017）《固定源排放 采用气相色谱法测定甲烷浓度的手动方法》（ISO 25139-2011）《总烃和非甲烷烃测定方法-（B）》（空气和废气监测分析方法（第四版））《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（HJ 604-2011）的基本技术路线相似，即用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浓度。

经技术调研，还有如下其他原理检测方法：

（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）、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））的技术路线基本一致，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 直接检测，优点在于有低温预浓缩过程，检出限更好，但仪器复杂。

（2）美国环保署（USEPA）制定的《总气态非甲烷有机物排放的测定（以碳计）》（Method 25）的基本技术路线为：碳分子筛柱将非甲烷有机物分离后，将其催化氧化为二氧化碳，再还原为甲烷，用 FID 检测。

（3）反吹法：样品进样后，甲烷首先通过色谱柱进行分离，之后通过一个反冲阀改变载气的流向，将其他有机物导入检测器测定非甲烷总烃，如荷兰 Synspec Alpha-115 甲烷/非甲烷总烃在线分析仪便是采用该方法。但是，反吹过程中会容易导致色谱峰拖尾，目前便携式设备基本不采用这种原理。

综合调研现有便携式气相色谱设备的原理后，确定本标准的技术路线与 HJ 38 一致。

5.6 干扰和消除

废气中的颗粒物易堵塞管路或污染仪器，可通过安装符合 HJ 1012 要求的过滤器，消除或减少其影响。

废气中水分会造成部分挥发性有机物的溶解损失，可通过全程高温伴热采样并直接测试的方式消除影响。

氧气会对总烃测试产生较小的干扰，可通过计算氧峰面积自动扣除、扣减除烃空气背景值等方式消除或减少影响。

制订依据：

废气中的颗粒物可能堵塞管路或污染仪器，造成仪器无法正常工作，应当通过过滤手段

去除影响，过滤器的具体要求应符合HJ 1012。

开展加湿实验，分别利用 2 个 1 L 气袋测试 100 $\mu\text{mol/mol}$ 的丙酮标准气体，以及 100 $\mu\text{mol/mol}$ 的丙酮标准气体加湿 80 微升水先加热至水完全气化、后放至室温，结果发现后者的总烃峰面积比前者低 12%。因此，废气中水分冷凝后极易造成部分挥发性有机物的溶解损失，直接导致监测结果偏低。但是，水在 FID 检测器上基本无响应，所以可通过全程高温伴热采样并直接测试的方式消除影响。

无机物和水在 FID 检测器上基本无响应，因此，烟气中常见的水分、二氧化碳、一氧化碳、二氧化硫、一氧化氮等组分不会对测试产生干扰。氧气会对总烃的测试产生一定干扰，是此方法的主要干扰因素。

HJ 1012 中要求，氧对非甲烷总烃测量的影响应不超过 $\pm 5.0\%$ 满量程。开展氧气干扰试验，结果发现：在甲烷 40 $\mu\text{mol/mol}$ 、200 $\mu\text{mol/mol}$ 和 500 $\mu\text{mol/mol}$ 的条件下，氧含量在 3%~21% 内变化时，可以看出氧含量对甲烷测试基本不产生干扰。氧含量 $< 15\%$ 时，对总烃产生的干扰相对误差 $< 1\%$ ；氧含量 $\geq 15\%$ 时，对总烃产生的干扰相对误差 $< 3\%$ ，干扰产生的误差较小，能够满足测试要求。

为了尽量减小氧对总烃监测产生的干扰，在实际监测中，可通过计算甲烷柱上氧峰面积自动扣除或者扣减除烃空气背景值等方式消除或减少影响。

表 8 氧气干扰实验结果

序号	氧气含量	标气浓度		相对误差		标气浓度		相对误差		标气浓度		相对误差	
		40 $\mu\text{mol/mol}$				200 $\mu\text{mol/mol}$				500 $\mu\text{mol/mol}$			
		总烃	甲烷	总烃	甲烷	总烃	甲烷	总烃	甲烷	总烃	甲烷		
1	3%	40	40	0.00%	0.00%	200.13	199.71	0.06%	-0.14%	500.84	500.84	0.17%	0.17%
2	4%	39.96	39.96	-0.10%	-0.10%	199.57	199.57	-0.22%	-0.22%	501.72	501.72	0.34%	0.34%
3	5%	39.88	39.88	-0.30%	-0.30%	200	200	0.00%	0.00%	501.34	501.34	0.27%	0.27%
4	6%	40.02	40.02	0.05%	0.05%	199.93	199.93	-0.03%	-0.03%	501.35	501.35	0.27%	0.27%
5	7%	40.01	40.01	0.02%	0.02%	200.53	200.53	0.27%	0.27%	501.56	501.56	0.31%	0.31%
6	8%	40.17	40.09	0.43%	0.23%	200.87	200.87	0.44%	0.44%	501.66	501.66	0.33%	0.33%
7	9%	39.97	39.97	-0.08%	-0.08%	200.89	200.89	0.44%	0.44%	501.11	501.11	0.22%	0.22%
8	10%	39.90	39.90	-0.25%	-0.25%	200.92	200.45	0.46%	0.22%	502.03	501.82	0.41%	0.36%
9	11%	40.09	40.07	0.23%	0.18%	201.10	200.61	0.55%	0.31%	502.57	502.13	0.51%	0.43%
10	12%	40.20	40.15	0.50%	0.37%	201.45	201.10	0.72%	0.55%	503.58	502.68	0.72%	0.54%
11	13%	40.03	40.03	0.08%	0.08%	201.88	201.36	0.94%	0.68%	504.40	502.80	0.88%	0.56%
12	14%	40.16	40.01	0.40%	0.02%	201.42	200.76	0.71%	0.38%	504.90	502.86	0.98%	0.57%
13	15%	40.16	40.16	0.40%	0.40%	202.32	201.35	1.16%	0.67%	505.00	502.74	1.00%	0.55%
14	16%	40.30	40.04	0.75%	0.10%	202.73	201.40	1.36%	0.70%	506.81	503.53	1.36%	0.71%
15	17%	40.37	40.18	0.92%	0.45%	202.76	201.08	1.38%	0.54%	507.08	503.46	1.42%	0.69%
16	18%	40.43	40.13	1.08%	0.33%	203.38	201.32	1.69%	0.66%	507.84	503.41	1.57%	0.68%
17	19%	40.61	40.12	1.53%	0.30%	203.61	201.43	1.81%	0.72%	509.10	503.54	1.82%	0.71%
18	20%	40.70	40.18	1.75%	0.45%	204.01	201.55	2.01%	0.78%	509.83	503.85	1.97%	0.77%
19	21%	40.74	40.16	1.85%	0.40%	204.53	201.51	2.27%	0.75%	510.67	504.06	2.13%	0.81%

5.7 试剂和材料

标准气体：市售甲烷气体有证标准物质，平衡气均为高纯氮气，相对扩展不确定度 $\leq 2\%$ ($k=2$)，根据样品测定的需要选择和确定浓度。

零点气：除烃空气，总烃含量（含氧峰） $\leq 0.40 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）。

燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$ ，应以安全形式存储，保证运输和现场使用安全；也可用仪器内置发生器产生氢气或其他洁净气体。

载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ ，用于载气、反吹气和标准气体稀释；也可用仪器内置发生器产生氢气。

助燃气：高纯空气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）或通过净化、干燥和除烃的洁净环境空气；也可用仪器内置发生器产生氧气；也可用仪器内置发生器产生氧气。

气袋：用于气袋法校准仪器，材质应符合 HJ 732 中的要求。

制订依据：

1) 依据 HJ 168，“试剂和材料”是标准的必备要素。

2) 考虑到现场验证和校准方便，标气选用常用的甲烷标气。日常工作中，用户可以根据样品浓度的调查和预估来选择和确定标气浓度。目前，市场上有较多的标准气体生产厂家，但产品质量有高低。标准气体主要用于校准或检查仪器，为了保证结果可靠，有必要对其提出质量要求。相对扩展不确定度不大于 2% ($k=2$)，是参考 EPA Method 6C 的要求，目前国内的大部分标气产品都能达到。因此，对标准气体做上述要求。

3) 为保证测定结果可靠，本标准中规定了零点校准、零点漂移检查等要求，此时需要用到零点气。零点气是除烃空气，对其总烃含量提出控制要求为 $\leq 0.40 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）。

4) 考虑当柱温升高时，氧气会对色谱柱产生损害；同时在 FID 喷嘴喷出含氧气样品时，造成了 FID 的燃烧状态的改变，为了减少氧气对 FID 检测器测试的影响，因此载气选择氮气，并对其纯度提出要求。同时，标准气体也要求采用高纯氮气作为平衡气。

5) 燃烧气和助燃气首先与 HJ 38 中 5.3 和 5.4 的要求一致，分别采用内置氢气和高纯空气或净化空气。目前，也有仪器内置电解水单元可发生氢气和氧气，用作燃烧气和助燃气也能满足需要，而且实现了无需内置气瓶的便携化；也有仪器采用氢氮混合洁净气体作为燃料气。

6) 气袋用于气袋法仪器校准，其材质应符合 HJ 732 中的要求，气袋要求化学惰性优良，具备低吸附、低气体渗透率、不释放待测物质的特性，能稳定保存待测物。

5.8 仪器和设备

(1) 便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃测定仪

仪器的结构组成、技术要求、性能指标应符合 HJ 1012 中 II 型仪器的要求；采样泵应具备克服至少 -10 kPa 的抽气能力，进样流量能显示和自动记录；采样管和伴热管加热温度可设、可调，且能显示和自动记录；可参考 HJ 38 内置校准曲线，相关系数应大于等于 0.995 。

(2) 废气中水分含量的测定装置

用于废气中水分含量的测定，应满足 GB/T 16157 或 HJ 836 的要求。

制订依据：

依据 HJ 168, “仪器和设备”是标准的必备要素。

对便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃测定仪, 其结构组成、技术要求、性能指标主要衔接 HJ 1012; 同时, 为保障仪器的抗负压能力、通过进样流量的显示和控制保证测量结果的准确性、控制采样和伴热管温度来保证测量结果的可比性, 对仪器提出补充要求。

为了能够对测试结果由湿基浓度向干基浓度换算, 提出废气中水分含量的测定装置, 并给出相应的要求。

5.9 色谱分析参考条件

进样口温度: 100 °C。

柱箱/阀箱温度: 80 °C。

检测器温度: 200 °C。

燃烧气: 氢气 (6.3), 约为30 ml/min。

载气: 氮气 (6.4), 流量约为15 ml/min~25 ml/min。

助燃气: 空气 (6.5), 流量约300 ml/min。

反吹气: 约15 ml/min~25 ml/min。

进样量: 1.0 ml。

制订依据:

色谱分析参考条件作为便携式气相色谱设备主要的分析重点内容, 参考《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 38-2017)、《总烃和非甲烷烃测定方法-(B)》(空气和废气监测分析方法(第四版)), 同时调研了市场上主流仪器厂家的参数, 给出了参考的色谱条件, 如进样口温度、柱温、各路气体流量等。

表9 各品牌仪器的色谱分析条件

仪器厂家	仪器名称	型号	进样口温度(°C)	检测器温度(°C)	柱箱温度(°C)	载气流量(ml/min)	燃烧气流量(ml/min)	助燃气流量(ml/min)	进样量(ml)
青岛众瑞智能仪器股份有限公司	便携式甲烷非甲烷总烃分析仪	ZR-7220	120 (可设)	120 (可设)	80 (可设)	总烃柱压: 137.9 kPa 甲烷柱压: 124.1 kPa	40	300	1
拾亿生态技术(北京)有限公司	便携式非甲烷总烃气相色谱分析仪	SE3800	120	220	80	103.4 kPa	35	350	0.25
天津华翼科技有限公司	便携式非甲烷总烃检测仪	H5230	130	130	180	30	30	300	0.2
江苏尚维斯环境科技有限公司	甲烷、总烃、非甲烷总烃便携式检测仪	GC2001	120, 可调	120, 可调	120, 可调	30	30	250	1
杭州谱育科技发展有限公司	便携式非甲烷总烃分析仪	EXPEC3200	120	180	总烃柱箱: 120 甲烷柱箱: 80	总烃 10 甲烷 20	30	200	总烃定量环 0.5、甲烷 1
赛默飞世尔科技(中国)有限公司	非甲烷总烃分析仪	5800GO	120	180	100	50	35	350	0.5
青岛明华电子仪器有限公司	便携式甲烷非甲烷总烃分析仪	MH3500A	120	200	80	50	50	300	1
南京卡佛科学仪器有限公司	便携式非甲烷总烃分析仪	Da Vinci	120~200 可调	300	80	15	25	200	1

5.10 样品

按 GB/T 16157、HJ/T 373、HJ/T 397 等有关规定，确定采样位置、采样点及频次，采集样品。

制订依据：

按照 HJ 168-2020，样品是标准的必备要素内容。本部分给出了现场监测时如何确定采样位置、采样点及采样频次等实施要求，从而获得仪器测定的样品。

5.11 分析步骤

(1) 测试准备和仪器核查

正确连接仪器，开启电源预热至工作状态。预估待测污染物浓度，选择合适的校准曲线。

监测前，通入零点气（6.2）进行测试，总烃测试结果应不超过 0.40 mg/m^3 （以甲烷计），并进行零点调整。总烃测试结果超过 0.40 mg/m^3 （以甲烷计）时，应及时查找原因或维护仪器。

标准气体核查：零点调整后，通入标准气体进行测试，示值误差满足 12.2 款要求为合格，否则需进行标准气体调整；标准气体调整：通入标准气体进行测试，待示数稳定后进行标准气体调整，并保存调整数据。调整完毕后，再次通入标准气体，示值误差满足 12.2 条要求为合格。

调整方法：

气袋法：用标准气体将洁净气袋充满后排空，反复 2~3 次，按规定的步骤进行调整。

钢瓶法：将配有流量调整装置及导气管的标准气体钢瓶与采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节流量控制装置，以仪器规定的流量，将标准气体通入仪器的进气口，按规定的步骤进行调整。

内置标气法：仪器内置标准气体符合 6.1 条要求时，也可按规定的步骤用于调整。

制订依据：

按照 HJ 168-2020，分析步骤是标准的必备要素内容。为体现本标准的技术特点，此部分命名为测试步骤。测试准备阶段，主要是连接仪器、开启电源进行预热、预估待测污染物浓度并选择合适的校准曲线。

为保证样品测定结果的准确性，在监测前需进行零点核查和标准气体核查。在 HJ 38 以及 HJ 604 中，常会涉及使用除烃空气进行空白实验，其规定最高不超过 0.4 mg/m^3 （以甲烷计）。考虑到有些污染源排放废气的总烃或甲烷排放浓度较低，为保证低浓度现场的监测结果准确性，规定通入除烃空气时总烃测试结果应不超过 0.40 mg/m^3 （以甲烷计），否则应及时查找原因或维护仪器。

标准气体核查时，应通入合适浓度的标准气体，进行示值误差的测试。若示值误差结果合格，可不执行仪器调整，直接进行样品测定。若示值误差结果不合格，则应进行仪器调整，调整完成后再次进行系统示值误差核查，合格后方可进行样品测定。借鉴 HJ 692、HJ 693、HJ 57、HJ 1131、HJ 1132 等现行国家监测标准的相关规定，同时参考北京、山东、黑龙江、福建的废气非甲烷总烃监测地标的相关技术内容，结合编制组的实验测试结果，

最终确定示值误差的检查合格标准为：标准气体浓度值 > 100 μmol/mol 时，测定相对误差应不超过 ±5%；标准气体浓度值 ≤ 100 μmol/mol 时，测定绝对误差应不超过 ±5 μmol/mol。

(2) 样品测定

将采样管前端置于排气筒中并尽量靠近中心位置，封堵采样孔，启动抽气泵，以仪器规定的采样流量取样测定，待仪器运行稳定后开始保存测定数据，连续取样测定 5 min ~ 15 min 并获得至少 5 个有效数据的平均值作为一次测量值。

制订依据：

参考 HJ 397、GB/T 16157、HJ 692、HJ 693、HJ 57、HJ 1131、HJ 1132 等现行国家监测标准的相关内容，提出如何现场进行样品测定。为保证结果的准确性、代表性，采样管前端应置于排气筒中并尽量靠近中心位置；为避免外界环境空气对待测废气的影 响，应封堵采样孔。为保证一次测量值的代表性，需计算连续 5 min ~ 15 min 测定数据的平均值；对国内市场主流仪器进行调研，各品牌仪器测得一组测量结果的分析周期基本上是 1 min、2 min 两种，所以连续取样测定 5 min ~ 15 min 能够获得 5 个 ~ 15 个数据；为了保证一次测量值的结果具有一定的代表性，提出获得至少 5 个有效数据的最低要求。

(3) 质量核查与关机

①用零点气清洗仪器，使仪器示值回到零点附近并保持稳定；根据 12.1 条和 12.2 条的要求，测试零点漂移、量程漂移、示值误差、系统偏差等并进行记录（见附录 A）。

②通入零点气清洗仪器，待其示值回到零点附近并保持稳定，关闭电源，断开仪器各部分连接并整理装箱，结束测定。

制订依据：

参考 HJ 1131、HJ 1132 中的相关规定，提出质量核查和关机的上述内容。样品测定结束后，必须要做的是零点气清洗仪器、示值误差核查，零点漂移和量程漂移的核查则根据工作计划来确定（在标准的质量保证与质量控制部分，已提出在使用期间，仪器每半年至少做 1 次零点漂移、量程漂移核查；仪器超过半年不使用时，在下次使用时应当进行 1 次零点漂移、量程漂移核查）。

5.12 结果计算与表示

(1) 结果计算

总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定结果，以标准状态下（273.15 K，101.325 kPa）干基废气中的质量浓度表示，总烃和甲烷的测定结果以甲烷计，非甲烷总烃的测定结果以碳计。若仪器示值以摩尔分数表示时，应按下式进行换算：

$$\rho = \frac{M}{22.4} \times x \times \frac{1}{1 - \varphi_{sw}}$$

式中： ρ ——标准状态下干基废气中总烃、甲烷或非甲烷总烃的质量浓度，mg/m³；

M ——甲烷、总烃（以甲烷计）或非甲烷总烃（以碳计）的摩尔质量，g/mol；

22.4——标准状态下气态分子的摩尔体积，L/mol；

x ——湿基废气中甲烷、总烃（以甲烷计）和非甲烷总烃（以碳计）的摩尔分数，μmol/mol；

φ_{sw} ——废气中的水分含量（体积分数），%。

(2) 结果表示

当测定结果 $<10\text{ mg/m}^3$ 时，保留至小数点后一位；当测定结果 $\geq 10\text{ mg/m}^3$ 时，保留三位有效数字。

制订依据：

为了实现能够对照排放标准进行评价和判定，总烃、甲烷和非甲烷总烃的浓度结果，应以标准状态下（273.15 K，101.325 kPa）干基废气中的质量浓度表示。同时，为了保持标准体系的协调一致，总烃和甲烷的测定结果以甲烷计，非甲烷总烃的测定结果以碳计，与HJ 38保持一致。由于本方法是采用热湿法直接测试获得湿基样品浓度，故结果计算时需利用同步监测获得的样品中的水分含量进行换算。

通过方法验证，最终确定方法的检出限是 0.2 mg/m^3 ，测定下限是 0.8 mg/m^3 。同时根据梳理的国家污染物排放（控制）标准得出有组织废气的最低排放限值在 10 mg/m^3 。因此，为了能够利用监测结果进行达标评价，同时尽量保持监测结果与检出限和测定下限的小数位数一致，结果表示以 10 mg/m^3 来进行划分：当测定结果小于 10 mg/m^3 时，保留至小数点后一位；当测定结果大于等于 10 mg/m^3 时，保留三位有效数字。

5.13 准确度

5.13.1 精密度

5.13.1.1 标准气体测定

6家验证实验室对总烃浓度分别为 28.7 mg/m^3 、 144 mg/m^3 、 359 mg/m^3 的标准气体，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为： $0.24\%\sim 2.59\%$ 、 $0.25\%\sim 2.96\%$ 、 $0.22\%\sim 3.14\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： 3.0% 、 1.9% 、 1.0% ；

重复性限分别为： 1.1 mg/m^3 、 6.2 mg/m^3 、 13.7 mg/m^3 ；

再现性限分别为： 2.6 mg/m^3 、 9.4 mg/m^3 、 15.7 mg/m^3 。

6家验证实验室对甲烷浓度分别为 28.7 mg/m^3 、 144 mg/m^3 、 359 mg/m^3 的标准气体，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为： $0.14\%\sim 2.59\%$ 、 $0.25\%\sim 2.96\%$ 、 $0.17\%\sim 3.14\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： 3.5% 、 2.1% 、 0.9% ；

重复性限分别为： 1.0 mg/m^3 、 5.2 mg/m^3 、 13.4 mg/m^3 ；

再现性限分别为： 2.9 mg/m^3 、 9.7 mg/m^3 、 15.3 mg/m^3 。

5.13.1.2 实际样品测定

6家验证实验室对总烃浓度分别约为 30.0 mg/m^3 、 600 mg/m^3 和 1000 mg/m^3 的石化和制药行业实际样品，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 $0.25\%\sim 1.04\%$ 、 $0.42\%\sim 1.92\%$ 、 $0.45\%\sim 0.96\%$ 。

6家验证实验室对甲烷浓度分别约为 10.0 mg/m^3 、 200 mg/m^3 和 100 mg/m^3 的石化和制药行业实际样品，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 $0.35\%\sim 1.43\%$ 、 $0.15\%\sim 1.49\%$ 、 $0\%\sim 1.02\%$ 。

5.13.2 正确度

6家验证实验室对总烃浓度分别为28.7 mg/m³、144 mg/m³、359 mg/m³的标准气体，进行了6次重复测定：

相对误差分别为：0.41%~5.72%、0.66%~2.65%、0.20%~1.46%；

相对误差最终值分别为：1.9%±4.3%、1.6%±1.7%、0.79%±0.82%。

6家验证实验室分别对甲烷浓度分别为：28.7 mg/m³、144 mg/m³、359 mg/m³的标准气体，进行了6次重复测定：

相对误差范围分别为：0.54%~6.88%、0.75%~3.23%、0.30%~1.53%；

相对误差最终值分别为：2.4%±4.8%、1.7%±2.0%、0.75%±0.86%。

制订依据：

依据HJ 168，对定量方法，准确度是标准的必备要素，主要包括精密度和正确度。根据要求，标准编制组组织开展了6家实验室方法验证工作，根据验证数据形成了上述结果。

5.14 质量保证和质量控制

5.14.1 仪器使用期间，每半年至少核查1次零点漂移、量程漂移；如仪器长期未使用（超过半年），应当在下一次使用前核查1次零点漂移、量程漂移，控制要求为：校准量程>100 μmol/mol时应不超过±5%；校准量程≤100 μmol/mol时应不超过±5 μmol/mol。若不受控，应及时维护或修复仪器。

制订依据：

依据HJ 168，“质量保证和质量控制”是标准的必备要素。本标准中，此部分从可量化的质控要求方面，规定了零点漂移、量程漂移、示值误差、系统偏差等质控内容。

为保证测定过程受控和测试结果可靠，对零点漂移、量程漂移的检查做出规定。本标准中提出的零点漂移、量程漂移是仪器经过现场实际样品监测前后发生的漂移，是从方法应用的角度规定的质控措施。零点漂移、量程漂移是在实际样品监测前后，监测仪器对相同的零点气、标准气体分别进行测试，通过计算漂移量来确认仪器是否存在潜在的不受控风险，属于监测过程的质控指标。对于监测结果的有效性，主要通过实际样品监测前后的示值误差、系统偏差来质控。实际样品监测前后的示值误差、系统偏差受控情况下，经过实际样品监测后，仪器可能发生了一定幅度的零点漂移量、量程漂移量；若不及时检查或维护仪器，后续再进行实际样品监测时，示值误差、系统偏差容易出现不受控的情况。因此，零点漂移、量程漂移不受控时，应及时维护或修复仪器，不对实际样品的监测结果有效性具有否定作用。考虑到日常监测和仪器使用等实际情况，也为了不增加太多工作量，漂移核查的实施频次根据仪器是否使用或超过一定时间的停用进行区别，具体如何实施和记录结果可参照标准的资料性附录。

开展方法验证时，组织6家实验室交替测试零点气和标准气体，对零点漂移和量程漂移开展了测试和统计。分别采用零气和1031 μmol/mol的甲烷标准气体（C.S.为1031 μmol/mol），每台仪器测试3次，记录零点和量程点的起始值和最终值，计算零点漂移和量程漂移。

表10-1 实验室1所用仪器零点漂移和量程漂移（总烃）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终 ($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0	0	0	1023	1022	-0.10
2	0	0	0	1022	1019	-0.29
3	0	0	0	1019	1027	0.78

表10-2 实验室1所用仪器零点漂移和量程漂移（甲烷）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终 ($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0	0	0	1023	1022	-0.10
2	0	0	0	1022	1019	-0.29
3	0	0	0	1019	1026	0.68

表11-1 实验室2所用仪器零点漂移和量程漂移（总烃）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终 ($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0	0	0	1033	1031	-0.19
2	0	0	0	1031	1032	0.10
3	0	0	0	1032	1045	1.26

表11-2 实验室2所用仪器零点漂移和量程漂移（甲烷）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终 ($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0	0	0	1033	1031	-0.19
2	0	0	0	1031	1032	0.10
3	0	0	0	1032	1045	1.26

表12-1 实验室3所用仪器零点漂移和量程漂移（总烃）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终 ($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0.030	0.024	-0.0006	1010	1016	0.58
2	0.024	0.031	0.0007	1016	1022	0.58
3	0.031	0.024	-0.0007	1022	1017	-0.48

表12-2 实验室3所用仪器零点漂移和量程漂移（甲烷）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终 ($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0.004	0	-0.0004	1008	1017	0.87
2	0	0.004	0.0004	1017	1020	0.29
3	0.004	0.008	0.0004	1020	1014	-0.58

表13-1 实验室4所用仪器零点漂移和量程漂移（总烃）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终 ($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0	0	0	1000	1000	0
2	0	0	0	1000	1007	0.68
3	0	0	0	1007	1010	0.29

表13-2 实验室4所用仪器零点漂移和量程漂移（甲烷）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终 ($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0	0	0	999	1000	0.10
2	0	0	0	1000	1004	0.39
3	0	0	0	1004	1007	0.29

表14-1 实验室5所用仪器零点漂移和量程漂移（总烃）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终 ($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0	0	0	1028	1028	0
2	0	0	0	1028	1031	0.29
3	0	0	0	1031	1036	0.48

表14-2 实验室5所用仪器零点漂移和量程漂移（甲烷）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0	0	0	1028	1028	0
2	0	0	0	1028	1031	0.29
3	0	0	0	1031	1036	0.48

表15-1 实验室6所用仪器零点漂移和量程漂移（总烃）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终 ($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0.05	0.09	0.004	1007	1002	-0.48
2	0.05	0.06	0.001	1007	1013	0.58
3	0.05	0.03	-0.002	1007	1024	1.65

表15-2 实验室6所用仪器零点漂移和量程漂移（甲烷）

序号	零点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		零点漂移 (%)	量程点读数 ($\mu\text{mol/mol}$)		量程漂移 (%)
	起始 (x_i)	最终($x_{i,0}$)	$(x_i - x_{i,0}) / \text{C.S.}$	起始 (x_j)	最终 ($x_{j,0}$)	$(x_j - x_{j,0}) / \text{C.S.}$
1	0	0	0	997	993	-0.39
2	0	0	0	997	991	-0.58
3	0	0	0	997	1000	0.29

实验结果显示，总烃和甲烷的零点漂移和量程漂移分别在-0.002%~0.004%和

-0.58%~1.65%。

统计不同的污染源现场实测结果，结果发现：当校准量程 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，甲烷零点漂移和量程漂移分别在 $-0.07 \sim 0.04 \mu\text{mol/mol}$ 和 $-4.07 \sim 1.63 \mu\text{mol/mol}$ ，总烃零点漂移和量程漂移分别在 $-0.21 \sim 0.37 \mu\text{mol/mol}$ 和 $-0.14 \sim 0.03 \mu\text{mol/mol}$ ；当校准量程 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，甲烷零点漂移和量程漂移分别在 $-0.02\% \sim 0.08\%$ 和 $-3.87\% \sim 1.16\%$ ，总烃零点漂移和量程漂移分别在 $-0.06\% \sim 0.25\%$ 和 $-0.04\% \sim 0.06\%$ 。

综合考虑实验室标准气体测试和污染源现场实测的统计结果、总烃和甲烷两个指标的质控协同，以及与 HJ 57 等现行标准的质控要求相协调，得出本标准中零点漂移和量程漂移的控制要求为：校准量程 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 5\%$ ；校准量程 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$ 。

5.14.2 样品测定前后应核查示值误差、系统偏差，控制要求为：标准气体浓度值 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，测定相对误差和相对偏差应不超过 $\pm 5\%$ ；标准气体浓度值 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，测定绝对误差和绝对偏差应在 $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$ 以内。若样品测定前不满足要求，应维护或修复仪器，直至满足要求方可测定样品；若样品测定后不满足要求，则样品测定结果无效。

注：可采取包括采样管、导气管、预处理装置和分析仪在内的系统示值误差检查代替分析仪示值误差和系统偏差的检查，检查结果应满足上述要求。

制订依据：

示值误差和系统偏差核查的质控内容，参照 EPA method 6c 质控表中的要求（监测后示值误差和系统偏差核查属于 2 个法定的质控指标，监测后的示值误差和系统偏差若不受控，则监测结果无效）。考虑到示值误差和系统偏差检查的工作量，同时为了通过质控措施确保数据质量，规定可通过简化的系统示值误差检查代替分析仪示值误差和系统偏差的核查。实际操作中，优先采用系统示值误差作为质控核查指标；如果系统示值误差不满足要求，再分段核查分析仪示值误差和系统偏差，确认监测过程的问题到底是出现在分析仪、还是出现在采样及预处理系统。考虑到此方法的仪器存在样气进口、零气/载气进口、定量环及旁路、燃烧气进口、助燃气进口等进气管路，若实施堵严整个系统进行气密性核查，操作控制比较繁琐，因此，本标准通过示值误差、系统偏差的核查来验证和确认系统气密性是否存在问题。

针对总烃和甲烷开展分析仪示值误差实验：对 4 个不同浓度定值（ $40.2 \mu\text{mol/mol}$ 、 $100 \mu\text{mol/mol}$ 、 $201 \mu\text{mol/mol}$ 和 $502 \mu\text{mol/mol}$ ）的甲烷标准气体进行分析仪示值误差测试，结果发现：甲烷标气浓度为 $40.2 \mu\text{mol/mol}$ 时绝对误差在 $-2.8 \mu\text{mol/mol} \sim 1.3 \mu\text{mol/mol}$ ，甲烷标气浓度为 $100 \mu\text{mol/mol}$ 时绝对误差在 $-1 \mu\text{mol/mol} \sim 2 \mu\text{mol/mol}$ ，均不超过 $\pm 3 \mu\text{mol/mol}$ ；甲烷标气浓度为 $201 \mu\text{mol/mol}$ 时相对误差在 $-2.99\% \sim 2.49\%$ ；甲烷标气浓度为 $502 \mu\text{mol/mol}$ 时相对误差在 $-1.59\% \sim 0.80\%$ ，均不超过 $\pm 3\%$ 。

针对总烃和甲烷开展系统示值误差实验：对 4 个不同浓度定值（ $40.2 \mu\text{mol/mol}$ 、 $100 \mu\text{mol/mol}$ 、 $201 \mu\text{mol/mol}$ 和 $502 \mu\text{mol/mol}$ ）的甲烷标准气体进行系统示值误差测试，结果发现：甲烷标气浓度为 $40.2 \mu\text{mol/mol}$ 时绝对误差在 $-0.8 \mu\text{mol/mol} \sim 3.2 \mu\text{mol/mol}$ ，甲烷标气浓度为 $100 \mu\text{mol/mol}$ 时绝对误差在 $-2 \mu\text{mol/mol} \sim 5 \mu\text{mol/mol}$ ，均不超过 $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$ ；甲烷标气浓度为 $201 \mu\text{mol/mol}$ 时相对误差在 $-1.49\% \sim 2.99\%$ ，甲烷标气浓度为 $502 \mu\text{mol/mol}$

时相对误差在-1.20%~2.59%，均不超过±3%。

综合考虑不同分析仪示值误差和系统示值误差的实验结果、总烃和甲烷两个指标的质控协同，以及与 HJ 57、JJG 968 等国家标准和北京、山东、福建、黑龙江等地方标准的质控要求相协调，同时为了保证低浓度标气质控的可操作性，对分析仪示值误差的质控要求进行适当放宽并与全系统示值误差的控制要求保持一致。因此，得出本标准中分析仪示值误差和系统示值误差的控制要求均为：标准气体浓度值 > 100 μmol/mol 时，相对误差不超过 ±5%；标准气体浓度值 ≤ 100 μmol/mol 时，绝对误差不超过 ±5 μmol/mol。

为确定并减少采样管、颗粒物过滤器、采样预处理装置等对测试结果的影响，保证影响可控，提出系统偏差的控制指标；为保证对测量结果的影响尽量小，尽量减少采样和预处理对测量结果的影响，系统偏差的量化控制限值与分析仪示值误差和系统示值误差的控制要求相协调和保持一致，规定为：标准气体浓度值 > 100 μmol/mol 时，相对偏差不超过 ±5%；标准气体浓度值 ≤ 100 μmol/mol 时，绝对偏差不超过 ±5 μmol/mol。

表16 分析仪示值误差实验结果

仪器序号	标气定值 (μmol/mol)	总烃测试结果 (μmol/mol)	甲烷测试结果 (μmol/mol)	总烃绝对误差 (μmol/mol) / 相对误差	甲烷绝对误差 (μmol/mol) / 相对误差
1	40.2	40.4	40.4	0.2	0.2
2	40.2	41.5	41.5	1.3	1.3
3	40.2	40	39.6	-0.2	-0.6
4	40.2	37.9	37.4	-2.3	-2.8
5	40.2	40.5	40.5	0.3	0.3
6	40.2	39.9	39.7	-0.3	-0.5
1	100	101	101	1	1
2	100	102	102	2	2
3	100	102	102	2	2
4	100	101	100	1	0
5	100	99	99	-1	-1
6	100	99	99	-1	-1
1	201	203	203	1.00%	1.00%
2	201	206	206	2.49%	2.49%
3	201	203	203	1.00%	1.00%
4	201	196	195	-2.49%	-2.99%
5	201	204	204	1.49%	1.49%
6	201	201	199	0.00%	-1.00%
1	502	505	505	0.60%	0.60%
2	502	506	506	0.80%	0.80%
3	502	498	500	-0.80%	-0.40%
4	502	501	501	-0.20%	-0.20%
5	502	506	506	0.80%	0.80%
6	502	495	494	-1.39%	-1.59%

表17 系统示值误差实验结果

仪器序号	标气定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	总烃测试结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	甲烷测试结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	总烃绝对误差 ($\mu\text{mol/mol}$) /相对 误差	甲烷绝对误差 ($\mu\text{mol/mol}$) /相对 误差
1	40.2	40.4	40.4	0.2	0.2
2	40.2	43.4	43.4	3.2	3.2
3	40.2	40.4	40.2	0.2	0
4	40.2	39.9	39.4	-0.3	-0.8
5	40.2	39.7	39.7	-0.5	-0.5
6	40.2	40.4	39.6	0.2	-0.6
1	100	101	101	1	1
2	100	104	104	4	4
3	100	105	104	5	4
4	100	101	101	1	1
5	100	98	98	-2	-2
6	100	98	99	-2	-1
1	201	203	203	1.00%	1.00%
2	201	206	206	2.49%	2.49%
3	201	205	207	1.99%	2.99%
4	201	198	198	-1.49%	-1.49%
5	201	202	202	0.50%	0.50%
6	201	199	200	-1.00%	-0.50%
1	502	505	505	0.60%	0.60%
2	502	515	515	2.59%	2.59%
3	502	506	508	0.80%	1.20%
4	502	505	505	0.60%	0.60%
5	502	506	506	0.80%	0.80%
6	502	496	497	-1.20%	-1.00%

5.14.3 采用内置校准曲线监测时，样品测定结果应处于其线性范围内。采用现场校准曲线测定样品时，若样品测定结果达到 $10 \mu\text{mol/mol}$ 应处于仪器校准量程的 20%~100%，否则应重新选择校准量程；若样品测定结果低于 $10 \mu\text{mol/mol}$ 且不超过仪器校准量程（仪器校准量程为 $10 \mu\text{mol/mol}$ 左右），无需重新选择校准量程，否则应重新选择校准量程。

制订依据：

参考 HJ 630 第 5.5.1.2 款中校准曲线的相关要求，采用校准曲线法进行定量分析时，仅限在其线性范围内使用。因此，本标准规定：采用内置校准曲线测试时，样品测定结果应处于其线性范围内。

若采用现场校准曲线监测，样品测定结果超过仪器的校准量程时，测定结果的可靠性和准确性不易受控；同时，为了保证测定结果的准确性，宜采用仪器的最佳线性范围进行

定量分析。根据梳理的国家污染物排放（控制）标准得出，有组织废气的最低排放限值在 10 mg/m^3 。对甲烷标准气体情况进行调研， $10 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ (7 mg/m^3) 能够达到相对扩展不确定度 $\leq 2\%$ ($k=2$)。但是，对于甲烷或总烃浓度较低的污染源现场，配全与之相匹配的低浓度标准气体会大大增加监测成本和现场监测的负担。因此，综合考虑标气的可获得性和达标评价的需要，故规定为：采用现场校准曲线测定样品时，若样品测定结果达到 $10 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ 应处于仪器校准量程的 $20\% \sim 100\%$ ，否则应重新选择校准量程；若样品测定结果低于 $10 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ 且不超过仪器校准量程（仪器校准量程为 $10 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ 左右），无需重新选择校准量程，否则应重新选择校准量程。标准的测试步骤中规定，样品监测前必须对仪器进行零点校准和调整，这可实现对低于 10 mg/m^3 浓度的监测结果准确性控制。这既符合对低浓度排放源的达标判定面向企业宽松执行的原则，也符合对确实超标排放的污染源监测数据从严质控的原则，能够保证对企业环境管理需求的有效实施。

5.15 注意事项

- 5.15.1 仪器应在其规定的环境温度、环境湿度、环境防爆要求等条件下工作。
- 5.15.2 监测前，应检查采气管路，并清洁颗粒物过滤装置，必要时更换滤料。
- 5.15.3 烟道负压过大时，容易导致仪器无法正常采集烟气，影响测试结果准确性，应选择抗负压能力大于烟道负压的仪器或采样泵消除影响。
- 5.15.4 监测过程中，样品进样流量波动幅度应不超过 $\pm 10\%$ ，采样传输管线加热、伴热功能应正常运行，控制在 $120 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内。
- 5.15.5 样品测定期间，同时测定并记录废气水分含量。
- 5.15.6 分析高沸点组分样品后，可通过提高柱温等方法消除残留的影响，测定并确认除烃空气。
- 5.15.7 监测人员应做好现场安全防护。

制订依据：

依据 HJ 168，“注意事项”是标准的可选要素。

要获得准确可靠的监测结果，使用本标准时还存在一些不可量化的控制要求，以及一些监测前后进行仪器控制的注意事项，主要包括：仪器应在规定环境条件下工作，采样前要检查确保采样的颗粒物滤除装置，采样过程中监测仪器要能克服烟道负压、样品进样流量应保持稳定、采样传输管线的加热和伴热功能应正常运行、同时测定并记录废气水分含量、注意消除高沸点组分对色谱柱的残留影响等，统一在此部分进行规定。

5.16 附录 A

以资料性附录的形式列出了样品测定前后仪器性能审核结果表，明确了如何开展和记录质控结果，包括了示值误差、系统偏差、零点漂移和量程漂移，方便标准使用。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

(1) 比对方方法的选择：根据国内监测方法标准的调研结果，同时选择实验室气相色谱法（HJ 38-2017）、便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法作为比对方方法；使用的监测仪器主要包括：ZR-7220 便携式甲烷非甲烷总烃分析仪、PF-300 便携式催化氧化非甲烷总烃分析仪、GC-7820 实验室气相色谱仪。

(2) 测试对象的选择：考虑到三种方法均是通过直接监测总烃、甲烷的浓度、通过差减法得到非甲烷总烃的浓度、总烃和甲烷也是方法的两项监测指标，所以在选择测试对象时，结合 HJ 168 对方方法验证要选择 1~3 个浓度的实际样品，对方方法比对的测试对象也要同时覆盖总烃、甲烷的不同浓度现场；同时，选择我国涉挥发性有机物排放的典型行业作为比对方现场。基于这些考虑，最终确定某制药企业的涉挥发性有机物废气排放口、某石化企业的涉挥发性有机物废气排放口、某石化企业的涉挥发性有机物治理设施进口等 3 个不同排放特征的固定污染源作为比对方对象。

(3) 评价方法：a 依据 HJ 168-2020 的规定，采用 t 检验法作为评价方法，即用配对样品 t 检验法判定 2 种方法的测定结果是否具有显著差异。当自由度 $n-1=6$ 时， $T=2.447$ ($\alpha=0.05$ ，双侧)，各目标化合物的比对方结果均有 $|t| < T(2.447)$ ， $P > \alpha=0.05$ 。b 参照《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 1013-2018）进行绝对误差和相对正确度的计算。当 $< 50 \text{ mg/m}^3$ 时，绝对误差应 $\leq 20 \text{ mg/m}^3$ ；当 $\geq 50 \text{ mg/m}^3 \sim$ 小于 500 mg/m^3 时，相对正确度 $\leq 40\%$ ；当 $\geq 500 \text{ mg/m}^3$ 时，相对正确度 $\leq 35\%$ 。

注：此处的相对正确度即连续监测相关标准中的相对准确度。

6.2 对方方法比对方过程及结论

6.2.1 对方方法比对方过程

在某制药企业的涉挥发性有机物废气排放口、某石化企业的涉挥发性有机物废气排放口、某石化企业的涉挥发性有机物治理设施进口等 3 个不同排放特征的固定污染源，分别开展便携式气相色谱-FID 法与实验室气相色谱法、便携式催化氧化-FID 法的对方方法比对方，比对方项目为总烃、甲烷和非甲烷总烃。

对于每个浓度水平的每个目标化合物，分别进行 7 次样品采集测试：比对方方法（HJ 38-2017）以气袋现场采样后，2~3 个小时内及时送实验室进行分析；两种便携式对方方法现场连续采样直读测试，取与气袋法采样的同时段内监测结果进行对方方法比对方。

6.2.2 对方方法比对方结论

6.2.2.1 便携式气相色谱法与实验室气相色谱法对方方法比对方

(1) 汇总统计对方方法比对方试验数据

实验室气相色谱法（HJ 38）为参比对方方法。总烃和甲烷的浓度单位为 mg/m^3 （以甲烷计），非甲烷总烃的浓度单位为 mg/m^3 （以碳计）。

表18 便携式气相色谱与实验室方法显著性差异检验表（单位：mg/m³）

实际样品名称	便携式方法			实验室方法			对比检验		
	总烃	甲烷	NMHC	总烃	甲烷	NMHC	总烃差值	甲烷差值	NMHC 差值
某化工厂低浓度废气	64.2	20.0	33.1	53.9	16.9	27.4	10.3	3.1	5.7
	35.1	10.4	18.5	34	10.6	17.2	1.1	-0.2	1.3
	27.8	8.2	14.7	21.6	6.48	11	6.2	1.72	3.7
	47.2	14.5	24.5	54.8	17.7	27.5	-7.6	-3.2	-3
	42.2	13.5	21.5	35.2	11.6	17.3	7	1.9	4.2
	24.8	7.2	13.2	21.2	5.88	11.1	3.6	1.32	2.1
	44.7	12.9	23.8	42.4	13	21.7	2.3	-0.1	2.1
$P(n=6, \alpha=0.05, \text{双侧})$	0.18	0.44	0.07	/	/	/	/	/	/
显著差异	无	无	无	/	/	/	/	/	/
某化工厂高浓度废气	829	191	479	754	206	411	75	-15	68
	803	173	473	706	168	404	97	5	69
	679	142	403	615	139	357	64	3	46
	678	136	407	658	140	389	20	-4	18
	627	126	376	645	136	382	-18	-10	-6
	655	129	394	668	132	401	-13	-3	-7
	664	129	402	660	130	396	4	-1	6
$P(n=6, \alpha=0.05, \text{双侧})$	0.11	0.23	0.07	/	/	/	/	/	/
显著差异	无	无	无	/	/	/	/	/	/
相对正确度	/	/	/	/	/	/	11%	7%	15%
某制药厂废气	1340	478	647	1320	510	607	20	-32	40
	1434	481	715	1286	514	579	148	-33	136
	826	405	315	1113	512	450	-287	-107	-135
	895	462	325	1081	503	433	-186	-41	-108
	901	449	339	1076	489	441	-175	-40	-102
	941	440	375	1127	517	457	-186	-77	-82
	1143	452	518	1137	513	467	6	-61	51
$P(n=6, \alpha=0.05, \text{双侧})$	0.16	0.01	0.49	/	/	/	/	/	/
显著差异	无	有	无	/	/	/	/	/	/
相对正确度	/	/	/	/	/	/	20%	16%	25%

(2) 方法比对结论

鉴于《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 1012-2018)未规定便携式仪器与手工参比方法的比对要求,编制组将比对结果与《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 1013-2018)的相关要求进行了对照分析。从 HJ 38 的参比方法监测结果来看,3 个实际样品代表了高、中、低三个不同浓度水平的现场。

从 t 检验的结果来看,除了制药行业废气甲烷有显著差异外,其他各指标均是无显著差异。

从绝对误差和相对正确度的计算结果来看,石化企业低浓度废气的绝对误差、石化企业高浓度废气和制药厂废气的相对正确度均达到 HJ 1013 的准确度要求。

综上,便携式气相色谱法与实验室气相色谱的监测结果具有一致性。

(3) 差异分析及实施建议

对于制药行业废气甲烷的显著差异,经分析主要原因可能有:一是,废气成分复杂、两种方法检测器的响应因子存在一定差异,导致了便携式气相色谱法的测试呈现统一的负偏差,数据对差并不是正态分布的。二是,便携式气相色谱法的采样测试具有瞬时性,进行一次样后过 2 分钟才能出结果,而气袋法采样是大概 2 分钟排放废气的混合样,从监测结果来看比对采样期间排放源经历了排放浓度先降低后升高的过程,所以导致了个别数据对差偏大。

尽管 t 检验的结果显示,制药行业废气甲烷有显著差异;但是,以 HJ 38 作参比计算相对正确度为 16%,远低于 HJ 1013 规定的不超过 35%的要求。

综上,对便携式气相色谱法,实际应用过程中,建议:一次测量值的采样时间尽可能长,尽量达到或接近 15 分钟,保证监测结果的代表性;加强检测器响应因子的控制,保证监测结果的准确性。

表19 便携式气相色谱法与实验室气相色谱法的差异性

类别	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	固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定便携式气相色谱—氢火焰离子化检测器法	差异性
检出限	当进样体积为 1.0 ml 时,本方法测定固定污染源有组织排放废气中总烃、甲烷的检出限均为 0.06 mg/m ³ (以甲烷计),测定下限为 0.24 mg/m ³ (以甲烷计),非甲烷总烃的检出限为 0.07 mg/m ³ (以碳计),测定下限为 0.28 mg/m ³ (以碳计)。	当进样体积为 1.0 ml 时,本方法测定固定污染源有组织排放废气中总烃、甲烷的检出限均为 0.2 mg/m ³ (以甲烷计),测定下限均为 0.8 mg/m ³ (以甲烷计),非甲烷总烃的检出限为 0.2 mg/m ³ (以碳计),测定下限为 0.8 mg/m ³ (以碳计)。	测试环境不同,一般情况下便携式设备的温控,压力流量控制精度要比实验室方法差一些,直接影响检出限。
干扰消除	除烃空气代替样品,测定氧在总烃柱上的响应值,以扣除样品中的氧对总烃测定的干扰。	氧气会对总烃测试产生较小的干扰,可以通过计算氧峰面积自动扣除、除烃空气代替样品测定氧的响应值等方式减少或消除影响。	通过干扰实验,氧气对总烃测定干扰较少,同时因为固定污染源氧含量不同,补充了通过测定甲烷柱前的氧峰的响应值,来扣除氧对总烃的影响。同时考虑到与 HJ 38 的衔接,列举两种干扰消除的方式。

类别	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	固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定便携式气相色谱—氢火焰离子化检测器法	差异性
	无	1) 废气中的颗粒物易堵塞管路或污染仪器, 可以通过安装符合 HJ 1012 要求的过滤器, 减少或消除其影响。 2) 废气中水分会造成部分挥发性有机物的溶解损失, 可通过全程高温伴热采样并直接测试的方式减少或消除影响。	HJ 38 为实验室分析方法, 因此未涉及采样过程中干扰的消除内容。
仪器设备	采样容器、采样装置、样品保存箱	无	因为便携式气相色谱法是在现场直接进样分析, 因此不涉及采样容器、采样装置与样品保存箱。
样品	样品采集、运输空白、样品保存	仪器性能要求	因为便携式气相色谱法是在现场直接进样分析, 因此不涉及样品采集、运输空白和样品保存的内容, 增加仪器性能要求, 以确保样品在现场进样分析过程中不产生衰减, 也避免样品在采集和运输过程中产生的衰减。
仪器校准	样品分析前后, 应测定校准曲线范围内有证标准气。	零点校准、标准气体验证、标准气体校准	形式不同, 但是目的相同。
样品测试	气袋采集、注射器采集	连续取样 5~15 min 测定数据的平均值作为一次测量值。	便携式气相色谱避免样品采集过程产生的影响, 同时 5~15 分钟测试数据作为一次测量值, 体现样品的代表性, 避免了瞬时样品的差异性。
结果计算	未考虑湿度影响	考虑湿度影响	因为样品采集过程中是全程伴热, 因此采集样品是湿基浓度, 需要转化成干基浓度。
结果表示	当测定结果小于 1 mg/m ³ 时, 保留至小数点后一位; 当测定结果大于等于 1 mg/m ³ 时, 保留三位有效数字。	当测定结果小于 10 mg/m ³ 时, 保留至小数点后一位; 当测定结果大于等于 10 mg/m ³ 时, 保留三位有效数字。	因为检出限不同, 因此结果表示不同。
质控保证和质量控制	运输空白、气密性检查、平行样品	零点漂移、量程漂移、系统示值误差、校准量程的选择原则	HJ 38 作为实验室分析方法, 质控主要体现样品分析的质控, 便携式气相色谱法主要体现在现场设备性能指标的质控。因为采用系统示值误差, 所以取消了采样系统气密性检查, 同时频繁气密性检查, 柱压变化, 导致色谱柱易损坏。

6.2.2.2 便携式气相色谱法与便携式催化氧化法方法比对

(1) 汇总统计方法比对试验数据

便携式催化氧化法为参比方法。总烃和甲烷的浓度单位为 mg/m^3 （以甲烷计），非甲烷总烃的浓度单位为 mg/m^3 （以碳计）。

表 20 便携式气相色谱与便携式催化氧化显著性差异检验表（单位： mg/m^3 ）

实际样品名称	便携式气相色谱			便携式催化氧化			对比检验		
	总烃	甲烷	NMHC	总烃	甲烷	NMHC	总烃差值	甲烷差值	NMHC 差值
某石化厂低浓度废气	50.4	16.8	25.2	52.5	17.9	25.9	-2.1	-1.1	-0.7
	31.1	10.2	15.6	33.3	12.8	15.3	-2.2	-2.6	0.3
	20.3	6.3	10.6	20.6	7.0	10.2	-0.3	-0.7	0.4
	50.0	17.1	24.7	51.8	17.8	25.5	-1.8	-0.7	-0.8
	31.3	11.2	15.1	32.6	13.5	14.3	-1.3	-2.3	0.8
	19.2	5.9	10.0	20.4	7.7	9.5	-1.2	-1.8	0.5
	38.0	12.3	19.3	39.6	12.9	20.0	-1.6	-0.6	-0.7
显著差异	有	有	无	/	/	/	/	/	/
某石化厂高浓度废气	829	191	479	944	229	536	-115	-38	-57
	803	173	473	900	202	523	-97	-29	-50
	679	142	403	756	166	442	-77	-24	-39
	678	136	407	800	171	472	-122	-35	-65
	627	126	376	771	152	465	-144	-26	-89
	655	129	394	744	154	443	-89	-25	-49
	664	129	402	766	154	459	-102	-25	-57
显著差异	有	有	有	/	/	/	/	/	/
相对正确度	/	/	/	/	/	/	16%	19%	15%
某制药厂废气	1062	122	705	1042	145	673	20	-23	32
	1059	121	703	1041	147	671	18	-26	32
	1060	122	703	1058	145	684	2	-23	19
	1035	123	684	981	136	634	54	-13	50
	1054	122	699	979	138	630	75	-16	69
	1056	122	700	976	140	627	80	-18	73
	1051	122	696	1087	148	704	-36	-26	-8
显著差异	无	有	有	/	/	/	/	/	/

实际样品名称	便携式气相色谱			便携式催化氧化			对比检验		
	总烃	甲烷	NMHC	总烃	甲烷	NMHC	总烃差值	甲烷差值	NMHC 差值
相对正确度	/	/	/	/	/	/	7%	18%	10%

(2) 方法比对结论

对石化厂低浓度样气，*t* 检验结果显示，非甲烷总烃测试结果无差异性，总烃和甲烷测试结果存在差异。但以便携式催化氧化法为参比来看相对正确度，总烃、甲烷、非甲烷总烃测试结果绝对误差的绝对值分别为 1.5 mg/m³、1.4 mg/m³、0 mg/m³，均不超过 2 mg/m³，符合 HJ 1013-2018 要求。

对石化厂高浓度样气，*t* 检验结果显示，总烃、甲烷、非甲烷总烃测试结果均存在差异。但以便携式催化氧化法为参比来看相对正确度，总烃、甲烷、非甲烷总烃测试结果的相对正确度分别为 16%、19%、15%，均不超过 20%，符合 HJ 1013-2018 要求。

对制药厂高浓度样气，*t* 检验结果显示，总烃测试结果无差异性，甲烷和非甲烷总烃测试结果存在差异。但以便携式催化氧化法为参比来看相对正确度，总烃、甲烷、非甲烷总烃测试结果相对正确度分别为 7%、18%、10%，均不超过 20%，符合 HJ 1013-2018 要求。

综上，可以认为 2 种便携式方法的监测结果具有一致性。

(3) 差异分析及实施建议

将便携式气相色谱仪现场直接测定结果与便携式催化氧化法一起进行显著性差异检验。总烃和甲烷单位为 mg/m³（以甲烷计），非甲烷总烃单位为 mg/m³（以碳计）。结果见表 32，色谱法和催化氧化法基本存在显著差异，主要原因一是污染源排放波动较大，催化氧化法响应时间为 2 秒，而气相色谱法响应时间为 2 分钟，导致监测样品不同步，二是催化氧化存在转化效率问题直接影响非甲烷总烃的测定结果。

对于 2 种便携式方法的结果差异，经分析主要原因可能有：一是，两种方法的基本原理存在不同，废气成分复杂、浓度高时，催化氧化法的效率可能会受到影响，从 3 个现场的甲烷监测结果来看，便携式催化法基本上比便携式气相色谱法要高。二是，废气成分复杂、两种方法检测器的响应因子存在一定差异，导致了结果的差异。三是，便携式气相色谱法的采样测试具有瞬时性，进一次样后过 2 分钟才能出结果，而催化氧化法则能做到秒级出结果，更能抓住和反映排放源的变化。

综上，对 2 种便携式方法，应用过程中，建议：规范操作和加强质控，同时加强检测器响应因子、催化氧化效率等的控制，保证监测结果的准确性；一次测量值的监测时间尽量长，保证监测结果的代表性；对排放变化快、幅度大的源，优先选用便携式催化氧化法。

表21 便携式气相色谱法与便携式催化氧化法的差异

序号	类别	便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法	便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法	差异性分析

序号	类别	便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法	便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法	差异性分析
1	原理	分别通过总烃柱和甲烷柱后进入氢火焰离子化检测器，从而测定废气中总烃和甲烷的含量，两者之差即为非甲烷总烃的含量。	通过总烃检测单元和甲烷检测单元（甲烷检测单元通过催化剂能够将除甲烷以外的其他有机化合物全部氧化为二氧化碳和水）测定总烃和甲烷的含量，两者之差即为非甲烷总烃的含量。	/
2	检出限	甲烷和非甲烷总烃的检出限均为 0.2 mg/m ³ （以甲烷计），测定下限均为 0.8mg/m ³	甲烷的检出限为 0.4 mg/m ³ （以甲烷计），测定下限为 1.6 mg/m ³ （以甲烷计），非甲烷总烃检出限为 0.3 mg/m ³ （以碳计），测定下限为 1.2 mg/m ³ （以碳计）	因为方法原理不同，甲烷分离的机理不同，导致检出限不同
3	氧气干扰消除方法	可以通过计算氧峰面积自动扣除、除烃空气代替样品测定氧的响应值等方式减少或消除影响。	可通过除烃空气样品测定结果为零点值、定量环控制、内置不同氧峰干扰校正系数等方式消除影响。	因为色谱法载气是氮气，催化氧化法载气是除烃空气，进入 FID 检测器的氧气含量不同，氧气造成了 FID 的燃烧状态的改变，因此氧气干扰消除方法不同。
4	仪器分析单元	主要由定量环、切换阀、色谱柱（可参考 HJ 38 配备相应的总烃柱和甲烷柱）、氢火焰离子化检测器、电子压力控制和温度控制装置等组成。氢火焰离子化检测器应具有自动检测当前火焰状态功能，当检测到火焰熄灭时，能够自动点火或恢复正常运行。分析单元应具有色谱柱反吹功能。	主要由催化氧化单元、定量环或切换阀、氢火焰离子化检测器、电子压力控制、流量和温度控制装置等组成。氢火焰离子化检测器应具有自动检测当前火焰状态功能，当检测到火焰熄灭时，能够自动点火，恢复正常运行。	方法原理不同，分析单元不同
5	仪器性能要求	参考 HJ 38 内置校准曲线，相关系数应大于等于 0.995；	无	便携式气相色谱一般内置校准曲线，而催化氧化一般是现场单点校准。
6	色谱分析参考条件	明确了色谱分析条件要求	无	便携式催化氧化法无色谱柱，因此无相关内容。
7	质量保证和质量控制	无	催化氧化效率要求	便携式色谱法是直接通过甲烷柱直接分离甲烷，而催化氧化法需要把通过催化剂把甲烷以外的其他有机化合物全部氧化，催化氧化效率直接影响甲烷监测结果。
8	仪器分析时间	2 min	2 s	原理不同

7 方法验证

7.1 方法验证方案

2020年7月，标准编制组按照依据HJ 168的要求，编制了方法验证实验方案，进行了开题研讨会并研究了验证实验方案，增加了方法比对内容；2021年3月，标准编制组组织召开了方法验证实验方案技术研讨会，并进一步完善了验证实验方案；2021年4月，编制组开展方法特性实验，并依据验证实验方案，在山东省济南市周边组织开展了方法验证工作。

7.1.1 验证实验室和验证人员

选择代表性验证单位：地域上覆盖南方和北方、东部和西部；层次上覆盖省级站和市级站。选取6家实验室为：上海市环境监测中心、内蒙古自治区环境监测总站、广西壮族自治区生态环境监测中心、福建省厦门环境监测中心站、西安市环境监测站和辽宁省沈阳生态环境监测中心。参加方法验证的实验人员均为熟悉相关监测技术的人员。

7.1.2 验证方案

7.1.2.1 实验内容

- ①确定方法的检出限及测定下限
- ②确定方法精密度
- ③确定方法正确度

7.1.2.2 仪器设备

方法验证前，编制组对市售气相色谱测定仪进行了调查统计。为保证方法验证结论的普适性，使用的仪器应具有代表性。由于尚未有国家标准方法发布，社会化检测机构多数未配备相应设备。经抽样调查，从省级和地市级监测站的用户购置使用情况看，验证实验所用仪器占到了80%以上。因此，方法验证所用仪器具有代表性。

表22 仪器使用情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况	备注
上海市环境监测中心	便携式甲烷非甲烷总烃分析仪	ZR-7220	正常	1
内蒙古自治区环境监测总站	便携式非甲烷总烃气相色谱分析仪	SE3800	正常	2
广西壮族自治区生态环境监测中心	便携式非甲烷总烃分析仪	H5230	正常	3
福建省厦门环境监测中心站	气相色谱仪	GC2001	正常	4
西安市环境监测站	便携式甲烷非甲烷总烃分析仪	EXPEC3200	正常	5
辽宁省沈阳生态环境监测中心	便携式非甲烷总烃分析仪	5800GO	正常	6

7.1.2.3 试剂和材料

①标准样品

选用经国家认证的具有资质的公司生产的气体标准样品，4个浓度水平的标准样品分别为 40.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、100 $\mu\text{mol/mol}$ 、201 $\mu\text{mol/mol}$ 、502 $\mu\text{mol/mol}$ 。

表23 标准气体信息表

标准气体名称	标准气体浓度值	生产厂家	备注
甲烷，平衡气为氮气	39.9 $\mu\text{mol/mol}$ ，8 L	上海伟创标准 气体分析技术 有限公司	标准样品
甲烷，平衡气为氮气	201 $\mu\text{mol/mol}$ ，8 L		
甲烷，平衡气为氮气	502 $\mu\text{mol/mol}$ ，8 L		
高纯氮气	99.999%，4 L	济南德洋物种 气体有限公司	
甲烷，平衡气为氮气	1.00 $\mu\text{mol/mol}$ ，8 L		
甲烷，平衡气为氮气	40.2 $\mu\text{mol/mol}$ ，8 L		
甲烷，平衡气为氮气	201 $\mu\text{mol/mol}$ ，8 L		
甲烷，平衡气为氮气	498 $\mu\text{mol/mol}$ ，8 L		
甲烷，平衡气为氮气	503 $\mu\text{mol/mol}$ ，4 L		
甲烷，平衡气为氮气	1007 $\mu\text{mol/mol}$ ，8 L		
甲烷，平衡气为氮气	1031 $\mu\text{mol/mol}$ ，4 L		
甲烷和氧气混合标气，平衡气为氮气	甲烷 201 $\mu\text{mol/mol}$ ，氧 3.00% 4 L		
甲烷和氧气混合标气，平衡气为氮气	甲烷 201 $\mu\text{mol/mol}$ ，氧 8.08% 4 L		
甲烷和氧气混合标气，平衡气为氮气	甲烷 201 $\mu\text{mol/mol}$ ，氧 13.05% 4 L		
甲烷和氧气混合标气，平衡气为氮气	甲烷 201 $\mu\text{mol/mol}$ ，氧 18.06% 4 L		

②低浓度标准气体

选用经国家认证的具有资质的公司生产的气体标准样品，配制 1 $\mu\text{mol/mol}$ 左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验。

③零气：纯氮。

④实际样品

典型污染源的选取：

我国涉及总烃、甲烷和非甲烷总烃排放的行业众多，如有机化工（污水处理站）、制药、农药、汽车、表面涂装、印刷业、玻璃纤维（玻璃钢）制造、机动车维修、板材、铸造、焦化、橡胶制品加工、橡胶再生、皮革鞣制加工、塑料制品加工、涂料油墨制造、纸浆制造、日用玻璃（陶瓷）表面处理、彩钢板制造、有机肥制造、合成香料加工、危险废物处置、生活垃圾处理等。但污染物排放规律各有不同，部分行业污染物排放比较稳定，如制药、农药、印刷等；部分行业短期内污染物排放不规则，如三氯乙烯脱脂清洗等；部分行业污染物排放长期不规则，如表面涂装等。

固定污染源废气中挥发性有机物的组分十分复杂，根据 EPA 颁布的数据显示，目前发

现的 VOCs 物质有 1497 种（类），根据化学结构可分为烃类、醛酮类、脂类、醚类、醇类、腈类、卤代烃、酰胺类、有机胺、有机硫等。固定污染源废气中一般含有其中 1 种或多种混合排放。氢火焰离子化检测器对挥发性有机物的具体组分响应程度不同，其中碳氢有机物响应十分灵敏，线性范围宽，稳定性强，而对部分含氯、含氧等有机物的响应较小，甚至无响应。

因此，按照 HJ 168-2020 中“6.2.2 精密度验证”章节各验证实验室应测定适用范围内每个样品类型的 1~3 个浓度或含量的样品的要求，为尽可能保证验证浓度范围的全面性和有代表性，编制组以“污染物排放应相对稳定，样品应同时能包括总烃、甲烷和非甲烷总烃的高、中、低三种不同浓度，污染物在 FID 上响应较好”为原则选取典型污染源。

根据选取原则，编制组对有机化工、制药、农药、橡胶、塑料制品、表面涂装等多个行业 50 余家企业有组织废气进行调研和预测筛选，主要典型污染源企业筛选情况见下表。

表24 典型污染源预测筛选汇总表

序号	企业名称	监测点位	总烃浓度 mg/m ³ (以碳计)	甲烷浓度 mg/m ³ (以碳计)	非甲烷总烃浓度 mg/m ³ (以碳计)	主要污染物组分
1	某医用塑料厂	废气治理设施出口	5~6	0.3	4~5	薄荷脑、萘烯醇、十一烷、2-苄酮、3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮
		废气治理设施进口	500~950	25~180	500~900	
2	某制药厂	废气治理设施进口	950~1100	30~40	920~1000	顺-2-丁烯、二氯甲烷、环氧乙烷、甲基环己烷
3	某橡胶厂	废气治理设施进口	1000~1350	20~30	1100~1300	苯乙烯
4	有机化工	废气治理设施出口	20~60	6~10	20~40	丁烷、正戊烷、正辛烷、环氧乙烷
		废气治理设施进口	750~850	180~200	560~650	
5	某电力设备制造厂	废气治理设施出口	2~4	0.7~1.0	1.9~2.2	乙酸乙酯、2-丁酮、正十二烷
6	某自行车制造厂	废气治理设施出口	30~50	1	29~49	乙酸乙酯、2-丁酮、正十二烷
7	某塑料薄膜制造厂	废气治理设施出口	22~23	18~20	3~4	氯苯、正十二烷、乙醇
8	某轮胎厂	废气治理设施出口	46~58	1~3	45~55	4-甲基-2-戊酮、2,4-二甲基戊烷
9	某农药厂	废气治理设施进口	300~330	2~5	308~320	1-戊烯、乙醇、氯乙烯、2-甲基己烷、1,2-二氯丙烷
		废气治理设施出口	15~20	1~2	14~18	

编制组对山东省涉挥发性有机物固定污染源进行调研和预测筛选分析，化工和制药行业主要污染物为烃类物质，FID 响应较好，且组分较多，剪表性剪；其他行业多数甲烷浓度较低，组分多为 C₁₂ 以上有机物。因此，在满足方法验证的前提下，结合污染源排放组分的种类、污染源排放规律和污染物排放浓度水平，同时考虑现场监测平台的规范性和监测的安全性，综合确定化工和制药相关企业作为标准验证的典型企业，以获取具有代表性

的实际样品。

7.1.2.4 检出限及检定下限的验证实验方案

按照 HJ 168-2020 的有关规定，采用标准编制组配制的 $1 \mu\text{mol/mol}$ 左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 21 次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

7.1.2.5 精密度的验证实验方案

按照 HJ 168 的有关规定，对标准物质和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

标准物质测定：各验证实验室对 3 个不同浓度水平的甲烷标准样品（ $40.2 \mu\text{mol/mol}$ 、 $201 \mu\text{mol/mol}$ 、 $502 \mu\text{mol/mol}$ ）进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实际样品测定：选择化工企业、制药企业为典型排放源，进行测定。各验证实验室对实际样品进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

7.1.2.6 正确度的验证实验方案

对标准编制组提供的 3 个不同浓度水平的甲烷标准样品（ $40.2 \mu\text{mol/mol}$ 、 $201 \mu\text{mol/mol}$ 、 $502 \mu\text{mol/mol}$ ），每个验证实验室按全程序平行测定 6 次，分别计算不同浓度水平标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

7.2 方法验证过程

7.2.1 方法检出限

编制组照 HJ 168-2020 的有关规定，采用浓度为 $1.00 \mu\text{mol/mol}$ (0.71 mg/m^3) 的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 21 次平行测定：

总烃的方法检出限为 0.2 mg/m^3 （以甲烷计），测定下限为 0.8 mg/m^3 （以甲烷计）。甲烷的方法检出限为 0.2 mg/m^3 （以甲烷计），测定下限为 0.8 mg/m^3 （以甲烷计），非甲烷总烃的方法检出限为 0.2 mg/m^3 （以碳计），测定下限为 0.8 mg/m^3 （以碳计）。

7.2.2 方法精密度

验证实验室对浓度分别为 28.7 mg/m^3 ($40.2 \mu\text{mol/mol}$)、 144 mg/m^3 ($201 \mu\text{mol/mol}$)、 359 mg/m^3 ($502 \mu\text{mol/mol}$) 的总烃和甲烷的标准气体进行 6 次重复测定，化工、制药行业废气进行实际样品测试。

7.2.3 方法正确度

验证实验室对浓度分别为 28.7 mg/m^3 ($40.2 \text{ } \mu\text{mol/mol}$)、 144 mg/m^3 ($201 \text{ } \mu\text{mol/mol}$)、 359 mg/m^3 ($502 \text{ } \mu\text{mol/mol}$) 的总烃和甲烷的标准气体样品进行6次重复测定。

7.2.4 方法检出限和检测下限实验

①测定

按照实验方案，6家实验室人员按照HJ 168-2020的有关规定，采用标准编制组配制的 $1 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (0.71 mg/m^3) 左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行了21次平行测定。

②测定结果

总烃检出限为 $0.03 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ~ $0.15 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ，即 0.03 mg/m^3 ~ 0.11 mg/m^3 ；测定下限为 $0.12 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ~ $0.60 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ，即 0.12 mg/m^3 ~ 0.44 mg/m^3 。甲烷检出限为 $0.02 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ~ $0.13 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ，即 0.02 mg/m^3 ~ 0.10 mg/m^3 ；测定下限为 $0.08 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ~ $0.52 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ，即 0.12 mg/m^3 ~ 0.40 mg/m^3 。

③方法检出限和检测下限的确定

通过6家验证实验室的验证实验结果，总烃的检出限（以甲烷计）为 0.2 mg/m^3 ，测定下限（以甲烷计）为 0.8 mg/m^3 。甲烷的检出限（以甲烷计）为 0.2 mg/m^3 ，测定下限（以甲烷计）为 0.8 mg/m^3 。

7.2.5 方法精密度实验

6家验证实验室对总烃浓度分别为 28.7 mg/m^3 、 144 mg/m^3 、 359 mg/m^3 的标准气体，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为： 0.24% ~ 2.59% 、 0.25% ~ 2.96% 、 0.22% ~ 3.14% ；

实验室间相对标准偏差分别为： 3.0% 、 1.9% 、 1.0% ；

重复性限分别为： 1.1 mg/m^3 、 6.2 mg/m^3 、 13.7 mg/m^3 ；

再现性限分别为： 2.6 mg/m^3 、 9.4 mg/m^3 、 15.7 mg/m^3 。

6家验证实验室对甲烷浓度分别为 28.7 mg/m^3 、 144 mg/m^3 、 359 mg/m^3 的标准气体，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为： 0.14% ~ 2.59% 、 0.25% ~ 2.96% 、 0.17% ~ 3.14% ；

实验室间相对标准偏差分别为： 3.5% 、 2.1% 、 0.9% ；

重复性限分别为： 1.0 mg/m^3 、 5.2 mg/m^3 、 13.4 mg/m^3 ；

再现性限分别为： 2.9 mg/m^3 、 9.7 mg/m^3 、 15.3 mg/m^3 。

6家验证实验室对总烃浓度分别约为 30.0 mg/m^3 、 600 mg/m^3 和 1000 mg/m^3 的石化和制药行业实际样品，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 0.25% ~ 1.04% 、 0.42% ~ 1.92% 、 0.45% ~ 0.96% 。

6家验证实验室对甲烷浓度分别约为 10.0 mg/m^3 、 200 mg/m^3 和 100 mg/m^3 的石化和制药行业实际样品，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 0.35% ~ 1.43% 、 0.15% ~ 1.49% 、 0% ~ 1.02% 。

7.2.6 方法正确度实验

6家验证实验室对总烃浓度分别约为 30.0 mg/m^3 、 600 mg/m^3 和 1000 mg/m^3 的石化和

制药行业实际样品，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为0.25%~1.04%、0.42%~1.92%、0.45%~0.96%。

6家验证实验室对甲烷浓度分别约为10.0 mg/m³、200 mg/m³和100 mg/m³的石化和制药行业实际样品，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为0.35%~1.43%、0.15%~1.49%、0%~1.02%。

7.3 方法验证报告

汇总6家验证实验室的方法验证试验结果，编制形成方法验证报告，详见附件1。

8 与开题报告的差异说明

与当初任务下达时的项目名称相比，本标准名称做以下改变：“总烃/甲烷/非甲烷总烃”改为“总烃、甲烷和非甲烷总烃”，以便与其他已发布的标准名称的用词和格式保持一致。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2023年3月24日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开了标准征求意见稿技术审查会，形成以下意见：

(4) 标准名称修改为：固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法；

(5) 进一步完善示值误差术语定义的表述，优化仪器设备的描述，突出仪器性能控制指标，明确一次测量结果的数据量要求；

(6) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

针对上述审查意见，编制组对标准文本和编制说明进行了修改完善。

10 标准实施建议

(1) 本标准中，总烃和甲烷浓度以甲烷计，非甲烷总烃浓度以碳计，在结果表示过程中应进行准确换算，标准使用者应注意。

(2) 本标准中，标准气体的平衡气为氮气，既可以减少总烃测试中氧峰的干扰，也可以防止色谱柱的氧化并影响测试结果，在配备标准气体时应注意。

(3) 建议标准发布后及时进行宣贯，便于管理部门、排污单位、检测机构等各方主体准确理解和使用标准。

11 参考文献

- [1] 谢馨,马光军,陆芝伟. 浅析石油炼制行业挥发性有机物排放特征研究[J].环境科学与管理.2016(11):138-141.
- [2] 王芳,吴少清,王巍. 环境空气中挥发性有机物监测技术综述[J]. 淮阴工学院学报, 2012, 20(5):53-58.
- [3] 沈学优,罗晓璐. 空气中挥发性有机物监测技术的研究进展[J].环境污染与防治, 2002, 24(1): 46-49.
- [4] 钱津旺. 挥发性有机物的气相色谱分析研究[J].当代化工, 2012, 41(1): 108-110.
- [5] 万婷婷,彭涛,景立新. 气相色谱法检测废气中甲烷、非甲烷总烃的问题研究[J].中国环境监测, 2016(3):120-125.
- [6] 桂燕君,徐丽娟. 测定固定污染源废气中非甲烷总烃的问题探讨[J].环境节约与环保.2017(5):46-48, 50.
- [7] 李承,孙壮. 不同采样和保存方式测定非甲烷总烃比对研究[J]. 环境科学与技术, 2016(S2):335-338.
- [8] 陈军,乐小亮,何娟. 非甲烷总烃测定中若干问题的研究[J].中国环境监测. 2013(5):129-131.
- [9] 刘美玲,王春荣. 浅析非甲烷总烃测定时采样气袋问题[J].当代化工研究.2017(12): 33-34.
- [10] 徐威力. 气袋采样在非甲烷总烃分析中的应用初探[J].轻工科技. 2014(5):113, 115.
- [11] 李伟,柏承志,周勇军. 氟聚合物气袋在非甲烷总烃测定中的应用研究[J].环境与发
展.2019(3):97-98.
- [12] 空气和废气监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社, 2003:587-588.
- [13] HJ38-2017,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[S].
- [14] HJ 604-2017,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[S].
- [15] EPA Method 25A,Determination of Total Gaseous Organic Concentration Using a Flame
Ionization Analyzer[S].
- [16] EPA Method 25, Determination Of Total Gaseous Nonmethane Organic Emissions As
Carbon[S].
- [17] ISO 25139-2011, Stationary source emissions - Manual method for the determination of the
methane concentration using gas chromatography [S].
- [18] DB11/T 1367-2016,固定污染源废气甲烷/总烃/非甲烷总烃的测定便携式氢火焰离子化
检测器法[S].
- [19] 马战宇,庞晓露,高亮,等. 便携式傅利叶红外快速检测环境中气态污染物[J].中国环境监
测, 2008, 23(4): 44-46.
- [20] 边归国. 便携式傅利叶红外仪法在环境监测中的应用进展[J]. 环境监测管理与技术,
2004, 16(1): 10-12.
- [21] 许秀艳,吕天峰,梁宵,等. 便携式气质联用仪测定空气中挥发性有机物的方法研究[J].

中国测试, 2009, 35(2): 83-85.

- [22] 吕怡兵,孙晓慧,付强. 便携式气相色谱-质谱仪测定空气中挥发性有机污染物的准确性[J]. 色谱, 2010, 28(5): 470-475.
- [23] 谢馨,陆芝伟,秦承华. 南京市固定污染源非甲烷总烃在线监测系统比对监测探讨[J]. 环境监测管理与技术. 2019(3):68-70.
- [24] 陈敏敏,梁云平,孙毅,刘杰,赵银慧. 加热条件对废气中非甲烷总烃测定的影响[J]. 济南大学学报(自然科学版).2019(2)156-159.

附件一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定
便携式气相色谱—氢火焰离子化检测器法

项目承担单位：中国环境监测总站

验证单位：上海市环境监测中心、内蒙古自治区环境监测总站、广西壮族自
治区生态环境监测中心、福建省厦门环境监测中心站、西安市环
境监测站、辽宁省沈阳生态环境监测中心、山东微谱检测技术有
限公司

项目负责人及职称：敬红（研究员）

通讯地址及电话：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号乙 电话：13910123889

报告编写人及职称：谢馨（高工）、徐晗（工程师）

报告日期：2021 年 6 月 18 日

1 实验室基本情况

1.1 实验室及参与人员情况

参加验证人员具体情况，见表1-1。

附表1-1 参加验证的人员情况

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	所在验证实验室	实验室编号
陆立群	男	40	工程师	环境工程	14	上海市环境监测中心	1
沈朱俊	男	29	助理工程师	环境监测与治理	8		
淡立凯	男	37	工程师	环境工程	11	内蒙古自治区环境监测总站	2
李琦	男	37	工程师	给水排水工程	11		
凌政学	男	35	高级工程师	环境工程	12	广西壮族自治区生态环境监测中心	3
李铁林	男	33	工程师	环境科学	10		
兰景权	男	31	助理工程师	自动化	6	福建省厦门环境监测中心站	4
刘丽华	女	39	高级工程师	生物化学与分子生物学	10		
李矿田	男	39	高级工程师	分析化学	11	西安市环境监测站	5
李海龙	男	37	工程师	环境工程	10		
赵全	男	35	工程师	环境工程	12	辽宁省沈阳生态环境监测中心	6
任甜	女	48	高级工程师	环境工程	17		

1.2 仪器使用情况

实验室及现场验证仪器使用情况见表1-2。

附表1-2 仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况	备注
上海市环境监测中心	便携式甲烷非甲烷总烃分析仪	ZR-7220	正常	1
内蒙古自治区环境监测总站	便携式非甲烷总烃气相色谱分析仪	SE3800	正常	2
广西壮族自治区生态环境监测中心	便携式非甲烷总烃分析仪	H5230	正常	3
福建省厦门环境监测中心站	气相色谱仪	GC2001	正常	4
西安市环境监测站	便携式甲烷非甲烷总烃分析仪	EXPEC3200	正常	5
辽宁省沈阳生态环境监测中心	便携式非甲烷总烃分析仪	5800GO	正常	6

1.3 标准气体使用情况

实验室及现场验证标准气体使用情况见表1-3。

附表1-3 标准气体情况登记表

标准气体名称	标准气体浓度值	生产厂家	备注
甲烷, 平衡气为氮气	39.9 $\mu\text{mol/mol}$, 8 L	上海伟创标准 气体分析技术 有限公司	标准样品
甲烷, 平衡气为氮气	201 $\mu\text{mol/mol}$, 8 L		
甲烷, 平衡气为氮气	502 $\mu\text{mol/mol}$, 8 L		
高纯氮气	99.999%, 4 L	济南德洋物种 气体有限公司	
甲烷, 平衡气为氮气	1.00 $\mu\text{mol/mol}$, 8 L		
甲烷, 平衡气为氮气	40.2 $\mu\text{mol/mol}$, 8 L		
甲烷, 平衡气为氮气	100 $\mu\text{mol/mol}$, 8 L		
甲烷, 平衡气为氮气	100 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
甲烷, 平衡气为氮气	201 $\mu\text{mol/mol}$, 8 L		
甲烷, 平衡气为氮气	498 $\mu\text{mol/mol}$, 8 L		
甲烷, 平衡气为氮气	503 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
甲烷, 平衡气为氮气	1007 $\mu\text{mol/mol}$, 8 L		
甲烷, 平衡气为氮气	1031 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
甲烷和氧气混合标气, 平衡气为氮气	甲烷 201 $\mu\text{mol/mol}$, 氧 3.00%, 4 L		
甲烷和氧气混合标气, 平衡气为氮气	甲烷 201 $\mu\text{mol/mol}$, 氧 8.08%, 4 L		
甲烷和氧气混合标气, 平衡气为氮气	甲烷 201 $\mu\text{mol/mol}$, 氧 13.05%, 4 L		
甲烷和氧气混合标气, 平衡气为氮气	甲烷 201 $\mu\text{mol/mol}$, 氧 18.06%, 4 L		

2 方法检出限、测定下限验证实验

按照HJ 168-2020的有关规定, 编制组首先使用高纯氮气作为空白开展检出限试验, 结果未检出目标物质。编制组和6家验证实验室采用1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体, 进行21次平行测定, 计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。

附表1-4 实验室对总烃的方法检出限统计表

测定次数		试样 1.00 $\mu\text{mol/mol}$						编制组
		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	
总烃测定值 $\mu\text{mol/mol}$	1	1.01	3.86	1.00	1.04	0.98	1.16	1.09
	2	0.99	3.83	1.00	1.03	0.97	1.15	1.08
	3	1.01	3.84	0.98	1.02	0.96	1.15	1.09
	4	0.99	3.83	0.98	1.02	0.96	1.16	1.02

测定次数		试样 1.00 $\mu\text{mol/mol}$						编制组
		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	
	5	1.01	3.82	1.00	0.99	0.97	1.14	1.05
	6	1.01	3.82	1.00	0.95	0.96	1.15	1.05
	7	1.01	3.82	1.00	0.99	0.97	1.14	1.03
	8	1.01	3.82	1.00	0.97	0.98	1.14	1.09
	9	1.01	3.83	0.98	1.14	0.97	1.15	1.05
	10	1.01	3.81	0.97	0.98	0.98	1.14	1.01
	11	1.01	3.82	0.99	0.97	0.97	1.14	0.97
	12	1.03	3.83	0.98	0.96	0.97	1.14	1.09
	13	1.01	3.83	1.00	0.93	0.97	1.13	0.97
	14	1.01	3.82	0.98	0.96	0.98	1.14	1.14
	15	1.01	3.82	0.98	0.94	0.98	1.13	0.98
	16	1.01	3.78	0.99	1.05	0.98	1.14	1.02
	17	1.04	3.77	0.99	0.99	0.98	1.14	1.00
	18	1.01	3.76	1.00	1.15	0.98	1.11	1.11
	19	1.01	3.78	0.99	0.97	1	1.12	0.95
	20	1.03	3.77	1.00	0.96	0.98	1.14	0.99
	21	1.01	3.81	0.98	1.00	0.98	1.12	0.99
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)		1.01	3.81	0.99	1.00	0.97	1.14	1.04
标准偏差 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.011	0.026	0.010	0.058	0.009	0.012	0.05
计算的方法检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.03	0.07	0.03	0.15	0.03	0.04	0.20
仪器检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.13	0.05	0.03	0.07	0.05	0.05	0.28
方法检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.13	0.07	0.03	0.15	0.05	0.05	0.28
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.52	0.28	0.12	0.60	0.20	0.20	0.92

附表1-5 实验室对甲烷的方法检出限统计表

测定次数		试样 1.00 $\mu\text{mol/mol}$						编制组
		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	
总烃测定值 $\mu\text{mol/mol}$	1	0.95	3.86	1.00	0.94	0.98	1.01	1.08
	2	0.95	3.83	0.99	1.03	0.97	1.01	1.07

测定次数		试样 1.00 $\mu\text{mol/mol}$						编制组
		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	
	3	0.95	3.84	0.99	0.95	0.96	1.01	0.92
	4	0.95	3.83	1.00	1.01	0.96	1.01	0.96
	5	0.95	3.82	0.99	0.79	0.97	1.01	0.98
	6	0.93	3.82	0.99	0.91	0.96	1.00	1.05
	7	0.95	3.82	1.00	0.93	0.96	1.00	1.02
	8	0.93	3.82	1.01	0.97	0.97	1.00	1.08
	9	0.93	3.83	0.99	0.93	0.96	1.00	1.04
	10	0.95	3.81	0.99	0.89	0.96	1.01	0.96
	11	0.93	3.82	1.00	0.97	0.96	1.00	0.97
	12	0.95	3.83	1.01	0.96	0.96	1.02	1.08
	13	0.93	3.83	0.99	0.93	0.96	1.01	0.93
	14	0.95	3.82	0.99	0.96	0.96	1.01	1.10
	15	0.95	3.82	0.99	0.91	0.96	1.01	0.93
	16	0.95	3.78	0.99	0.96	0.96	1.01	1.00
	17	0.97	3.77	1.00	0.99	0.96	1.00	0.99
	18	0.95	3.76	1.00	0.98	0.95	1.00	1.07
	19	0.93	3.78	0.98	0.97	0.96	1.00	0.95
	20	0.93	3.77	0.98	0.96	0.96	1.00	0.98
	21	0.93	3.81	1.00	1.00	0.96	0.99	0.98
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.94	3.81	0.99	0.95	0.96	1.01	1.01
标准偏差 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.012	0.026	0.008	0.050	0.006	0.007	0.06
计算的方法检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.03	0.07	0.02	0.13	0.02	0.02	0.20
仪器检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.13	0.05	0.03	0.06	0.05	0.05	0.28
方法检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.13	0.07	0.03	0.13	0.05	0.05	0.28
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.52	0.28	0.12	0.52	0.20	0.20	0.92

附表1-6 方法检出限、测定下限汇总表（总烃）

实验室号	试样			
	检出限		测定下限	
	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3
1	0.13	0.09	0.52	0.37
2	0.07	0.05	0.28	0.20
3	0.03	0.03	0.12	0.09
4	0.15	0.11	0.60	0.44
5	0.05	0.04	0.20	0.14
6	0.05	0.04	0.20	0.14

附表1-7 方法检出限、测定下限汇总表（甲烷）

实验室号	试样			
	检出限		测定下限	
	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3
1	0.13	0.09	0.52	0.37
2	0.07	0.05	0.28	0.20
3	0.03	0.03	0.12	0.09
4	0.13	0.10	0.52	0.40
5	0.05	0.04	0.20	0.14
6	0.05	0.04	0.20	0.14

结论：6家验证实验室总烃检出限为 $0.03 \mu\text{mol/mol} \sim 0.15 \mu\text{mol/mol}$ ，即 $0.03 \text{mg/m}^3 \sim 0.11 \text{mg/m}^3$ ；测定下限为 $0.12 \mu\text{mol/mol} \sim 0.60 \mu\text{mol/mol}$ ，即 $0.09 \text{mg/m}^3 \sim 0.44 \text{mg/m}^3$ 。甲烷检出限为 $0.03 \mu\text{mol/mol} \sim 0.13 \mu\text{mol/mol}$ ，即 $0.03 \text{mg/m}^3 \sim 0.10 \text{mg/m}^3$ ；测定下限为 $0.12 \mu\text{mol/mol} \sim 0.52 \mu\text{mol/mol}$ ，即 $0.09 \text{mg/m}^3 \sim 0.40 \text{mg/m}^3$ 。

编制组方法研究所得总烃检出限、甲烷检出限比6家验证实验室的验证结果均高，均为 $0.20 \mu\text{mol/mol}$ ，所用标准气体浓度不超过此检出限的3~5倍。编制组所用仪器的总烃仪器检出限、甲烷仪器检出限均为 $0.28 \mu\text{mol/mol}$ ，即 0.20mg/m^3 （以甲烷计）。

因此，最终确定本标准总烃、甲烷的方法检出限均为 0.2mg/m^3 （以甲烷计），测定下限均为 0.8mg/m^3 （以甲烷计）。非甲烷总烃的方法检出限为 0.2mg/m^3 （以碳计），测定下限为 0.8mg/m^3 （以碳计）。

3 方法精密度验证实验

3.1 标准气体测定

分别选择3个浓度的甲烷标准气体开展方法精密度实验：浓度为40.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、201 $\mu\text{mol/mol}$ 和502 $\mu\text{mol/mol}$ 。根据HJ 168-2020规定的统计方法对6家实验室的验证数据进行统计。

附表1-8 总烃（40.2 $\mu\text{mol/mol}$ ）精密度测定结果

实验室号	平行号						n	标准偏差 $\mu\text{mol/mol}$	平均值 $\mu\text{mol/mol}$	相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	40.3	40.4	40.6	40.5	40.5	40.2	6	0.15	40.4	0.36
实验室 2	42.9	42.4	42.1	40.7	40.5	40.5	6	1.07	41.5	2.59
实验室 3	39.1	39.7	40.0	40.0	41.0	40.4	6	0.64	40.0	1.60
实验室 4	38.0	37.8	37.8	37.9	38.0	37.9	6	0.09	37.9	0.24
实验室 5	40.8	40.5	40.7	40.6	40.5	40.1	6	0.24	40.5	0.60
实验室 6	40.3	40.2	39.9	39.7	39.5	39.5	6	0.34	39.8	0.87

附表1-9 甲烷（40.2 $\mu\text{mol/mol}$ ）精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 $\mu\text{mol/mol}$	平均值 $\mu\text{mol/mol}$	相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	40.3	40.4	40.6	40.5	40.5	40.2	6	0.15	40.4	0.36
实验室 2	42.9	42.4	42.1	40.7	40.5	40.5	6	1.07	41.5	2.59
实验室 3	38.8	39.3	39.6	39.6	40.3	40.0	6	0.53	39.6	1.33
实验室 4	37.5	37.4	37.4	37.4	37.4	37.5	6	0.05	37.4	0.14
实验室 5	40.8	40.5	40.7	40.6	40.5	40.1	6	0.24	40.5	0.60
实验室 6	40.0	39.7	39.5	39.7	39.6	39.4	6	0.21	39.6	0.52

总烃：实验室内相对标准偏差：0.24%~2.59%；实验室间相对标准偏差：3.0%。

重复性限为：1.5 $\mu\text{mol/mol}$ （1.09 mg/m^3 ）；再现性限为：3.6 $\mu\text{mol/mol}$ （2.59 mg/m^3 ）。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0.14%~2.59%；实验室间相对标准偏差：3.5%。

重复性限为：1.4 $\mu\text{mol/mol}$ （1.02 mg/m^3 ）；再现性限为：4.1 $\mu\text{mol/mol}$ （2.91 mg/m^3 ）。

附表1-10 总烃（201 $\mu\text{mol/mol}$ ）精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差	平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	204	204	204	203	202	202	6	0.98	203	0.48
实验室 2	217	203	203	202	202	210	6	6.11	206	2.96
实验室 3	200	201	202	211	202	203	6	3.97	203	1.95
实验室 4	195	195	195	196	196	197	6	0.82	196	0.42
实验室 5	204	205	205	204	204	204	6	0.52	204	0.25
实验室 6	201	202	200	199	198	198	6	1.63	200	0.82

附表1-11 甲烷（201 $\mu\text{mol/mol}$ ）精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差	平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	204	204	204	203	202	202	6	0.98	203	0.48
实验室 2	217	203	203	202	202	210	6	6.11	206	0.52
实验室 3	201	202	202	203	203	204	6	1.05	202	1.95
实验室 4	194	194	194	194	195	196	6	0.84	194	0.43
实验室 5	204	205	205	204	204	204	6	0.52	204	0.25
实验室 6	200	200	199	199	199	198	6	0.75	199	0.38

总烃：实验室内相对标准偏差：0.25%~2.96%；实验室间相对标准偏差：1.9%。

重复性限为：8.7 $\mu\text{mol/mol}$ （6.20 mg/m^3 ）；再现性限为：13.2 $\mu\text{mol/mol}$ （9.43 mg/m^3 ）。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0.25%~2.96%；实验室间相对标准偏差：2.1%。

重复性限为：7.3 $\mu\text{mol/mol}$ （5.23 mg/m^3 ）；再现性限为：13.5 $\mu\text{mol/mol}$ （9.65 mg/m^3 ）。

附表1-12 总烃（502 $\mu\text{mol/mol}$ ）精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差	平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	507	506	506	506	503	503	6	1.72	505	0.34
实验室 2	485	527	522	496	505	501	6	15.90	506	3.14
实验室 3	494	497	497	497	503	499	6	2.99	498	0.60
实验室 4	500	500	500	500	503	503	6	1.55	501	0.31
实验室 5	506	507	507	506	504	506	6	1.10	506	0.22
实验室 6	499	498	496	493	491	491	6	3.50	495	0.71

附表1-13 甲烷（502 $\mu\text{mol/mol}$ ）精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差	平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	507	506	506	506	503	503	6	1.72	505	0.34
实验室 2	485	527	522	496	505	501	6	15.90	506	3.14
实验室 3	496	499	500	498	504	502	6	2.86	500	0.57
实验室 4	500	500	500	500	501	502	6	0.84	500	0.17
实验室 5	506	507	507	506	504	506	6	1.10	506	0.22
实验室 6	496	496	495	494	493	492	6	1.63	494	0.33

总烃：实验室内相对标准偏差：0.22%~3.14%；实验室间相对标准偏差：1.0%。

重复性限为：19.2 $\mu\text{mol/mol}$ （13.7 mg/m^3 ）；再现性限为：22.0 $\mu\text{mol/mol}$ （15.7 mg/m^3 ）。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0.17%~3.14%；实验室间相对标准偏差：0.9%。

重复性限为：18.7 $\mu\text{mol/mol}$ （13.4 mg/m^3 ）；再现性限为：21.5 $\mu\text{mol/mol}$ （15.3 mg/m^3 ）。

3.2 实际样品测定

对某石化企业（低浓度、高浓度）、制药企业（中浓度）排放烟气中的甲烷浓度进行同步测定。根据HJ 168-2020的有关统计方法对6家实验室验证的验证数据进行统计。

附表1-14 某石化企业排放烟气中总烃精密度测定结果（出口）

实验室号	平行号							N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	7				
实验室 1	43.6	43.1	43.3	42.6	42.5	42.6	42.5	7	0.45	42.9	1.04
实验室 2	37.1	36.9	37.1	37.7	37.7	37.3	37.7	7	0.34	37.4	0.91
实验室 3	40.7	40.6	40.5	40.7	40.7	40.5	40.5	7	0.10	40.6	0.25
实验室 4	46.5	46.3	46.2	47.2	47.0	47.1	47.2	7	0.44	46.8	0.94
实验室 5	38.0	38.0	38.1	37.9	38.0	37.9	37.4	7	0.23	37.9	0.61
实验室 6	38.1	38.5	38.3	38.3	38.3	38.3	38.3	7	0.12	38.3	0.30

附表1-15 某石化企业排放烟气中甲烷精密度测定结果（出口）

实验室号	平行号							N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	7				
实验室 1	14.6	14.6	14.4	14.0	14.3	14.3	14.4	7	0.21	14.4	1.43
实验室 2	17.9	17.9	17.8	17.7	17.8	17.8	17.7	7	0.08	17.8	0.46
实验室 3	15.1	15.1	15.1	15.2	15.2	15.2	15.1	7	0.05	15.1	0.35
实验室 4	12.7	12.6	12.6	12.7	12.7	12.7	12.7	7	0.05	12.7	0.39
实验室 5	14.9	14.8	14.9	14.9	14.9	14.9	15.0	7	0.06	14.9	0.39
实验室 6	14.9	14.9	14.9	14.9	15.0	15.0	15.0	7	0.05	14.9	0.36

总烃：实验室内相对标准偏差：0.25%~1.04%；实验室间相对标准偏差：9.0%。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0.35%~1.43%；实验室间相对标准偏差：11.0%。

附表1-16 某石化企业排放烟气中总烃精密度测定结果（进口）

实验室号	平行号							N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	7				
实验室 1	896	928	922	926	930	926	922	7	11.59	921	1.26
实验室 2	872	905	906	921	909	913	916	7	16.02	906	1.77
实验室 3	885	902	924	924	901	879	907	7	17.33	903	1.92
实验室 4	1087	1087	1090	1091	1094	1098	1085	7	4.54	1090	0.42
实验室 5	899	899	902	911	901	902	903	7	4.08	902	0.45
实验室 6	985	982	988	985	983	975	977	7	4.63	982	0.47

附表1-17 某石化企业排放烟气中甲烷精密度测定结果（进口）

实验室号	平行号							N	标准偏差	平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	7				
实验室 1	302	300	301	301	299	299	299	7	1.21	300	0.40
实验室 2	303	302	302	302	301	302	301	7	0.69	302	0.23
实验室 3	308	312	319	319	311	309	317	7	4.69	314	1.49
实验室 4	303	302	302	302	303	302	301	7	0.69	302	0.23
实验室 5	316	316	317	317	317	317	317	7	0.49	317	0.15
实验室 6	311	311	310	310	310	310	310	7	0.49	310	0.16

总烃：实验室内相对标准偏差：0.42%~1.92%；实验室间相对标准偏差：7.9%。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0.15 %~1.49%；实验室间相对标准偏差：2.3 %。

附表1-18 某制药企业排放烟气中总烃精密度测定结果

实验室号	平行号							N	标准偏差	平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	7				
实验室 1	1240	1250	1229	1213	1235	1234	1244	7	11.92	1235	0.96
实验室 2	1248	1258	1263	1240	1269	1257	1257	7	9.52	1256	0.76
实验室 3	1238	1254	1243	1243	1245	1249	1252	7	5.65	1246	0.45
实验室 4	1487	1483	1484	1449	1475	1478	1471	7	12.84	1475	0.87
实验室 5	1218	1210	1216	1226	1212	1230	1220	7	7.20	1219	0.59
实验室 6	1256	1237	1238	1254	1234	1236	1235	7	9.38	1241	0.76

附表 1-19 某制药企业排放烟气中甲烷精密度测定结果

实验室号	平行号							N	标准偏差	平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	7				
实验室 1	177	176	172	175	175	175	175	7	1.53	175	0.87
实验室 2	175	178	179	176	178	176	180	7	1.81	177	1.02
实验室 3	192	192	192	191	192	192	193	7	0.58	192	0.30
实验室 4	171	170	171	172	171	171	171	7	0.58	171	0.34
实验室 5	187	187	187	187	187	187	187	7	0.00	187	0.00
实验室 6	181	180	180	180	179	179	181	7	0.82	180	0.45

总烃：实验室内相对标准偏差：0.45%~0.96%；实验室间相对标准偏差：7.6%。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0%~1.02%；实验室间相对标准偏差：4.3%。

4 方法正确度验证实验

分别选择3个浓度的标准样品开展方法正确度实验：甲烷浓度为40.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、201 $\mu\text{mol/mol}$ 、502 $\mu\text{mol/mol}$ 进行测定。根据HJ 168-2020 的有关统计方法对6家实验室验证的验证数据进行统计。

附表1-20 总烃（40.2 $\mu\text{mol/mol}$ ）正确度测定结果

实验室号	平行号						平均值 $\mu\text{mol/mol}$	相对 误差 %	相对误差 均值 %	相对误差 的标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	40.3	40.4	40.6	40.5	40.5	40.2	40.4	0.54	1.94	2.13
实验室 2	42.9	42.4	42.1	40.7	40.5	40.5	41.5	3.28		
实验室 3	39.1	39.7	40.0	40.0	41.0	40.4	40.0	0.41		
实验室 4	38.0	37.8	37.8	37.9	38.0	37.9	37.9	5.72		
实验室 5	40.8	40.5	40.7	40.6	40.5	40.1	40.5	0.83		
实验室 6	40.3	40.2	39.9	39.7	39.5	39.5	39.8	0.87		

附表1-21 甲烷（40.2 $\mu\text{mol/mol}$ ）正确度测定结果

实验室号	平行号						平均值 $\mu\text{mol/mol}$	相对 误差 %	相对误差 均值 %	相对误差 的标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	40.3	40.4	40.6	40.5	40.5	40.2	40.4	0.54	2.40	2.39
实验室 2	42.9	42.4	42.1	40.7	40.5	40.5	41.5	3.28		
实验室 3	38.8	39.3	39.6	39.6	40.3	40.0	39.6	1.49		
实验室 4	37.5	37.4	37.4	37.4	37.4	37.5	37.4	6.88		
实验室 5	40.8	40.5	40.7	40.6	40.5	40.1	40.5	0.83		
实验室 6	40.0	39.7	39.5	39.7	39.6	39.4	39.6	1.37		

总烃：相对误差范围：0.41%~5.72%；相对误差最终值：1.9%±4.3%。

甲烷：相对误差范围：0.54%~6.88%；相对误差最终值：2.4%±4.8%。

附表1-22 总烃 (201 $\mu\text{mol/mol}$) 正确度测定结果

实验室号	平行号						平均值 $\mu\text{mol/mol}$	相对 误差 %	相对误差 均值 %	相对误差 的标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	204	204	204	203	202	202	203	1.08	1.62	0.83
实验室 2	217	203	203	202	202	210	206	2.57		
实验室 3	200	201	202	211	202	203	203	1.08		
实验室 4	195	195	195	196	196	197	196	2.65		
实验室 5	204	205	205	204	204	204	204	1.66		
实验室 6	201	202	200	199	198	198	200	0.66		

附表1-23 甲烷 (201 $\mu\text{mol/mol}$) 正确度测定结果

实验室号	平行号						平均值 $\mu\text{mol/mol}$	相对 误差 %	相对误差 均值 %	相对误差 的标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	204	204	204	203	202	202	203	1.08	1.70	1.00
实验室 2	217	203	203	202	202	210	206	2.57		
实验室 3	201	202	202	203	203	204	202	0.75		
实验室 4	194	194	194	194	195	196	194	3.23		
实验室 5	204	205	205	204	204	204	204	1.66		
实验室 6	200	200	199	199	199	198	199	0.91		

总烃：相对误差范围：0.66%~2.65%；相对误差最终值：1.6%±1.7%。

甲烷：相对误差范围：0.75%~3.23%；相对误差最终值：1.7%±2.0%。

附表1-24 总烃（502 $\mu\text{mol/mol}$ ）正确度测定结果

实验室号	平行号						平均值 $\mu\text{mol/mol}$	相对 误差 %	相对误差 均值 %	相对误差 的标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	507	506	506	506	503	503	505	0.63	0.79	0.41
实验室 2	485	527	522	496	505	501	506	0.80		
实验室 3	494	497	497	497	503	499	498	0.83		
实验室 4	500	500	500	500	503	503	501	0.20		
实验室 5	506	507	507	506	504	506	506	0.80		
实验室 6	499	498	496	493	491	491	495	1.46		

附表1-25 甲烷（502 $\mu\text{mol/mol}$ ）正确度测定结果

实验室号	平行号						平均值 $\mu\text{mol/mol}$	相对 误差 %	相对误差 均值 %	相对误差 的标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	507	506	506	506	503	503	505	0.63	0.75	0.43
实验室 2	485	527	522	496	505	501	506	0.80		
实验室 3	496	499	500	498	504	502	500	0.43		
实验室 4	500	500	500	500	501	502	500	0.30		
实验室 5	506	507	507	506	504	506	506	0.80		
实验室 6	496	496	495	494	493	492	494	1.53		

总烃：相对误差范围：0.20%~1.46%；相对误差最终值：0.79% \pm 0.82%。

甲烷：相对误差范围：0.30%~1.53%；相对误差最终值：0.75% \pm 0.86%。

5 方法验证结论

通过本次验证实验，得出如下结论：

（1）方法检出限和检测下限

按照HJ 168-2020的有关规定，采用浓度为1.00 $\mu\text{mol/mol}$ （0.71 mg/m^3 ）的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行21次平行测定：

总烃检出限为0.03 $\mu\text{mol/mol}$ ~0.15 $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.03 mg/m^3 ~0.11 mg/m^3 ；测定下限为0.12 $\mu\text{mol/mol}$ ~0.60 $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.09 mg/m^3 ~0.44 mg/m^3 。甲烷检出限为0.03 $\mu\text{mol/mol}$ ~0.13 $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.03 mg/m^3 ~0.10 mg/m^3 ；测定下限为0.12 $\mu\text{mol/mol}$ ~0.52 $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.09 mg/m^3 ~0.40 mg/m^3 。

综合比较编制组的实验结果，本标准规定总烃的方法检出限为 0.2 mg/m^3 （以甲烷计），测定下限为 0.8 mg/m^3 （以甲烷计）；甲烷的方法检出限为 0.2 mg/m^3 （以甲烷计），测定下限为 0.8 mg/m^3 （以甲烷计）；非甲烷总烃的方法检出限为 0.2 mg/m^3 （以碳计），测定下限为 0.8 mg/m^3 （以碳计）。

（2）方法精密度

1）标准气体测定

6家验证实验室对总烃浓度分别为 28.7 mg/m^3 、 144 mg/m^3 、 359 mg/m^3 的标准气体，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为： $0.24\% \sim 2.59\%$ 、 $0.25\% \sim 2.96\%$ 、 $0.22\% \sim 3.14\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： 3.0% 、 1.9% 、 1.0% ；

重复性限分别为： 1.1 mg/m^3 、 6.2 mg/m^3 、 13.7 mg/m^3 ；

再现性限分别为： 2.6 mg/m^3 、 9.4 mg/m^3 、 15.7 mg/m^3 。

6家验证实验室对甲烷浓度分别为 28.7 mg/m^3 、 144 mg/m^3 、 359 mg/m^3 的标准气体，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为： $0.14\% \sim 2.59\%$ 、 $0.25\% \sim 2.96\%$ 、 $0.17\% \sim 3.14\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： 3.5% 、 2.1% 、 0.9% ；

重复性限分别为： 1.0 mg/m^3 、 5.2 mg/m^3 、 13.4 mg/m^3 ；

再现性限分别为： 2.9 mg/m^3 、 9.7 mg/m^3 、 15.3 mg/m^3 。

2）实际样品测定

6家验证实验室对某石化企业、某制药企业排放烟气中总烃和甲烷浓度进行测定。某石化企业烟气中出口总烃浓度为 $36.9 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (26.4 mg/m^3) \sim $47.2 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (33.7 mg/m^3)，平均值 $40.6 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (29.0 mg/m^3)；甲烷浓度为 $12.6 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (9.0 mg/m^3) \sim $17.9 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (12.8 mg/m^3)，平均值 $15.0 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (10.7 mg/m^3)；某石化企业烟气中进口总烃浓度为 $872 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (623 mg/m^3) \sim $1098 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (784 mg/m^3)，平均值 $951 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (679 mg/m^3)；甲烷浓度为 $299 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (214 mg/m^3) \sim $319 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (228 mg/m^3)，平均值 $308 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (220 mg/m^3)；某制药企业排放烟气总烃浓度为 $1210 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (864 mg/m^3) \sim $1487 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (1062 mg/m^3)，平均值 $1279 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (914 mg/m^3)；甲烷浓度为 $170 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (121 mg/m^3) \sim $193 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (138 mg/m^3)，平均值 $180 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (129 mg/m^3)。

6家验证实验室对总烃浓度分别约为 30 mg/m^3 、 600 mg/m^3 和 1000 mg/m^3 的石化和制药行业实际样品，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 $0.25\% \sim 1.04\%$ 、 $0.42\% \sim 1.92\%$ 、 $0.45\% \sim 0.96\%$ 。

6家验证实验室对甲烷浓度分别约为 10 mg/m^3 、 200 mg/m^3 和 100 mg/m^3 的石化和制药行业实际样品，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 $0.35\% \sim 1.43\%$ 、 $0.15\% \sim 1.49\%$ 、 $0\% \sim 1.02\%$ 。

（3）方法正确度

6家验证实验室对总烃浓度分别为 28.7 mg/m^3 、 144 mg/m^3 、 359 mg/m^3 的标准气体，进行了6次重复测定：

相对误差分别为： $0.41\% \sim 5.72\%$ 、 $0.66\% \sim 2.65\%$ 、 $0.20\% \sim 1.46\%$ ；

相对误差最终值分别为：1.9%±4.3%、1.6%±1.7%、0.79%±0.82%。

6家验证实验室分别对甲烷浓度分别为：28.7 mg/m³、144 mg/m³、359 mg/m³的标准气体，进行了6次重复测定：

相对误差范围分别为：0.54%~6.88%、0.75%~3.23%、0.30%~1.53%；

相对误差最终值分别为：2.4%±4.8%、1.7%±2.0%、0.75%±0.86%。

综上，方法验证的各项特性指标达到预期目标。