

附件 5

《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  
(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  
便携式催化氧化-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 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法

项目统一编号：2019-L-14

承担单位：中国环境监测总站、山东省生态环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、山东建筑大学

编制组主要成员：秦承华、谷树茂、谢馨、王军霞、由希华、  
刘通浩、刁鸣雷、王伟民、魏小锋、张桂芹

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.....	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.....	10
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	10
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	标准制定的基本原则和技术路线.....	19
4.1	标准制修订的基本原则.....	19
4.2	标准制修订的技术路线.....	20
5	方法研究报告.....	21
6	方法比对.....	33
6.1	方法比对方案.....	33
6.2	方法比对过程及结论.....	34
7	方法验证.....	40
8	与开题报告的差异说明.....	48
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	49
10	标准实施建议.....	49
11	参考文献.....	50
	附件一 方法验证报告.....	51

# 《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（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。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 便携式催化氧化-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-14。

标准制订项目的承担单位为中国环境监测总站，参加单位为山东省生态环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、山东建筑大学。

### 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~2021年4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。结合我国固定污染源的实际情况，研究确定了试验方案，进行了试验准备。

#### 1.2.3 开展具体研究工作，组织方法验证

2021年4月~6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

心和山东省淄博生态环境监测中心 7 家环境监测机构，作为本项目的验证实验室。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。筛选了 7 台（套）国内外便携式非甲烷总烃测试仪作为实验仪器，采用气相色谱仪作为参比方法开展了比对工作。

#### 1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2021 年 6 月~11 月，在验证实验的基础上，编制组不断补充和完善方法文本的各项技术内容。2021 年 11 月 26 日，组织召开标准征求意见稿研讨会，在听取专家意见基础上，编制组进一步完善技术内容，编制完成了标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。

#### 1.2.5 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。

#### 1.2.6 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。

#### 1.2.7 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 便携式催化氧化-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

### 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  $\text{CH}_4$ ,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。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，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 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。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。此外，还可能引起机体免疫水平失调，严重时可能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<sub>x</sub> 的光化学反应可导致大气中臭氧、过氧乙酰硝酸酯、PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 中的比重可达 20%~40%，还有部分 PM<sub>2.5</sub> 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 2 m 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）废气最高允许排放浓度

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 气相色谱法》（HJ 38-2017）、《空气和废气监测分析方法（第四版）》“总烃和非甲烷烃测定方法-（B）”中的部分内容涉及到甲烷的测定。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<sub>x</sub>）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 <sup>3</sup> ，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 <sup>3</sup> (现有企业)、80 mg/m <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup> (现有企业)、10 mg/m <sup>3</sup> (新建企业)；②胶浆制备、浸浆、胶浆喷涂和涂胶装置：120 mg/m <sup>3</sup> (现有企业)、100 mg/m <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup> (现有企业)、80 mg/m <sup>3</sup> (新建企业)、50 mg/m <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup> (现有企业)、50 mg/m <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup> (新建企业)、30 mg/m <sup>3</sup> (特别排放限值)；②废水处理有机废气收集处理装置：120 mg/m <sup>3</sup> (新建企业)、120 mg/m <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup> (新建企业)、60 mg/m <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup> (新建企业)、120 mg/m <sup>3</sup> (特别限值)；去除效率：≥95% (含卤代烃有机废气)、≥95% (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 <sup>3</sup> (新建企业)、20 mg/m <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup> ，特别排放限值 100 mg/m <sup>3</sup> 非甲烷总烃排放浓度限值：100 mg/m <sup>3</sup> ，特别排放限值 60 mg/m <sup>3</sup>
《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》 (GB37824-2019)	TVOC 排放浓度限值：120 mg/m <sup>3</sup> ，特别排放限值 80 mg/m <sup>3</sup> 非甲烷总烃排放浓度限值：100 mg/m <sup>3</sup> ，特别排放限值 60 mg/m <sup>3</sup>
《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 <sup>3</sup>
《加油站大气污染物排放标准》 (GB20952-2020)	油气回收处理装置排放浓度：≤25 g/m <sup>3</sup>
《储油库大气污染物排放标准》 (GB20950-2020)	油气回收处理装置排放浓度：≤25 g/m <sup>3</sup>
《铸造工业大气污染物排放标准》 (GB39726-2020)	非甲烷总烃排放浓度限值：100 mg/m <sup>3</sup>

标准名称	环境管理要求
《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 <sup>3</sup>

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 <sup>3</sup> （I时段）、50 mg/m <sup>3</sup> （II时段）、20 mg/m <sup>3</sup> （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 <sup>3</sup> ，非焚烧处理 100 mg/m <sup>3</sup> ，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 <sup>3</sup> （I时段）、20 mg/m <sup>3</sup> （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 <sup>3</sup> （I时段），30 mg/m <sup>3</sup> （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 <sup>3</sup> （I时段），10 mg/m <sup>3</sup> （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 <sup>3</sup> （I时段），50 mg/m <sup>3</sup> （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 <sup>3</sup> （I时段），25 mg/m <sup>3</sup> （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 <sup>3</sup> ，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 <sup>3</sup> （现有污染源）、80 mg/m <sup>3</sup> （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 <sup>3</sup> ，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 <sup>3</sup> ，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 <sup>3</sup> ，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 <sup>3</sup> （预处理）、70 mg/m <sup>3</sup> （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 <sup>3</sup> （现有污染源）、80 mg/m <sup>3</sup> （新建污染源）

标准名称	环境管理要求
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 <sup>3</sup> (所有企业)、60 mg/m <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup> , 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 <sup>3</sup> , 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》(DB 50/418-2016)	大气污染物排放限值: 最高允许排放浓度 120 mg/m <sup>3</sup> , 最高允许排放速率 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 <sup>3</sup> (主城区)、120 mg/m <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup> (主城区)、50 mg/m <sup>3</sup> (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 (CO<sub>2</sub>)、甲烷 (CH<sub>4</sub>)、一氧化二氮 (N<sub>2</sub>O)、六氟化硫 (SF<sub>6</sub>)、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 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 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。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, 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。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 Method18、25、25A、25B, 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)、《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)、《空气和废气监测分析方法》(第四版)总烃和非甲烷烃测定法-(B)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 相关的国内外监测方法与原理

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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sub>2</sub> 、NO、NO <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> ，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 <sup>3</sup>	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，两者之差即为非甲烷总烃的含量。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 0.06mg/m <sup>3</sup> （以碳计）； 非甲烷总烃 0.07mg/m <sup>3</sup> （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 <sup>3</sup>	无	无	≤5% （浓度 < 40 mg/m <sup>3</sup> 时，≤ 10%，以碳计）	≤5% （浓度 < 40 mg/m <sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	无	无	≤5% （浓度 < 40 mg/m <sup>3</sup> 时，≤ 10%，以碳计）	≤5% （浓度 < 40mg/m <sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	无	无	≤5% （浓度 < 40 mg/m <sup>3</sup> 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 <sup>3</sup> （以甲烷计）；非甲烷总烃的检出限为 0.10 mg/m <sup>3</sup> （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 <sup>3</sup> (以碳计)	0~5000 mg/m <sup>3</sup> (以碳计) 可调	0.01 mg/m <sup>3</sup>	±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 <sup>3</sup> (以碳计)	0~10000 mg/m <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup>	0~20 mg/m <sup>3</sup> ; 0~200 mg/m <sup>3</sup> ; 其他量程可定制	0.01 mgC/Nm <sup>3</sup>	<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 <sup>3</sup>	0~400 mg/m <sup>3</sup>	0.01 mg/m <sup>3</sup>	≤±2 mg/m <sup>3</sup> (<100 mg/m <sup>3</sup> , 甲烷) ≤±2% (≥100 mg/m <sup>3</sup> , 甲烷)	RSD≤2%	不超过±2.0%满量程	≤2 min	≥0.6 L/min	GC-FID
5	拾亿生态技术有限公司(北京)有限公司	SE 3800	0.1 ppm 或 0.05 mg/m <sup>3</sup>	0~10000 mg/m <sup>3</sup> 量程可进行多点校准	0.01 ppm / mg/m <sup>3</sup>	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	MODEL308 0GC-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)	-	$\leq \pm 5\% \text{FS}$	$\text{RSD} \leq 2\%$ (甲烷)	1.18% FS/24 h (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 $\text{mg/m}^3$	0~10000 $\text{mg/m}^3$	0.05 $\text{mg/m}^3$	$< 2\%$ 满量程 (甲烷)	$\text{RSD} \leq 2\%$ (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 $\text{mg/m}^3$	0~10000 $\text{mg/m}^3$	0.05 $\text{mg/m}^3$	$< 2\%$ 满量程 (甲烷)	$\text{RSD} \leq 2\%$ (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 $\text{mg/m}^3$ (以碳计)	0~10000 $\text{mg/m}^3$ (以碳计)	0.01 $\text{mg/m}^3$	$\leq \pm 2.0\% \text{FS}$	$\text{RSD} \leq 2\%$	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 $\text{mg/m}^3$ (以碳计)	0~10000 $\text{mg/m}^3$ (以碳计)	0.01 $\text{mg/m}^3$	$\leq \pm 2.0\% \text{FS}$	$\text{RSD} \leq 1.5\%$	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 $\text{mg/m}^3$ (以碳计)	0~10000 $\text{mg/m}^3$ (以碳计)	0.01 $\text{mg/m}^3$	$\leq \pm 2\% \text{F.S}$	$\text{RSD} \leq 2\%$	不超过 $\pm 1.0\%$ 满量程	$\leq 2 \text{ min}$	0.8 L/min	GC-FID
12	南京卡佛科学仪器有限公司	Da Vinci	0.06 $\text{mg/m}^3$	0~50000 ppm, 量程多点校准	0.01 $\text{mg/m}^3$	$< 2\%$ 满量程 (甲烷)	$\text{RSD} < 1\%$	$\pm 0.5\%$ 量程/24 小时漂移	$\leq 1.7 \text{ min}$	$\geq 0.5 \text{ L/min}$	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
13	意大利 POLLUTION	PF-300	0.07 mgC/Nm <sup>3</sup>	0~ 20/50/150/500/5000/ 10000/20000/100000 mgC/Nm <sup>3</sup>	0.01 mgC/Nm <sup>3</sup>	≤5%f.s	≤1%	≤1%	2 S(T90)	800 ml/min	催化 FID
14	英国 signal	SOLAR	0.05 mg/m <sup>3</sup> 或 0.1 ppm	0~ 10/100/1000/10000/1 00000 单位可选择 ppm 或者 mg/m <sup>3</sup>	0.01 ppm / mg/m <sup>3</sup>	优于量程的 1%	优于 1% 全程程	优于 1%全程程	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 <sup>3</sup> 或 0.1 ppm	0~ 10/100/1000/10000/1 00000 单位可选择 ppm 或者 mg/m <sup>3</sup>	0.01 ppm / mg/m <sup>3</sup>	优于量程的 1%	优于 1% 全程程	优于 1%全程程	2 秒	0.3~3 L/min	催化 FID
16	奥地利 JCT	JFID	0.05 mg/m <sup>3</sup>	A: 0~100000 mg/m <sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	优于量程的 1%	优于 1% 全程程	优于 1%全程程	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-370	0.5 ppm	0~ 50/200/500/1000/200 0 ppmC	0.1 ppm	±2.0%FS	±2.0%F S	±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 <sup>3</sup> (以碳 计)	0~30000 mg/m <sup>3</sup>	0.01 mg/m <sup>3</sup>	≤±2%F.S.	≤2.0%	1h 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 <sup>3</sup> (以 碳计)	0~30000 mg/m <sup>3</sup> (以 碳计)	0.01 mg/m <sup>3</sup>	≤±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 <sup>3</sup>	0~20 mg/m <sup>3</sup> ; 0~ 200 mg/m <sup>3</sup> ; 其他量 程可定制	0.01 mg/m <sup>3</sup>	<2%满量程 (甲烷)	RSD≤ 2% (甲 烷)	24 小时漂移< 5%满量程 (甲 烷)	30 s	≥0.5 L/min	催化 FID
21	美国 Nutech 公司	Nutech3000	≤0.07mg/m <sup>3</sup> (以 碳计)	0~10/100/1000 /10000mg/m <sup>3</sup> ; (以 碳计, 自动量程, 可 扩展)	0.01mg/m <sup>3</sup>	≤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。

### 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 的技术路线是不一样的，HJ 38-2017 采取气相色谱分离测试的技术路线，而本标准采取催化氧化的技术路线；另外，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 标准制定的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订的基本原则

- (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催化氧化-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 标准制修订的技术路线

本标准制订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。

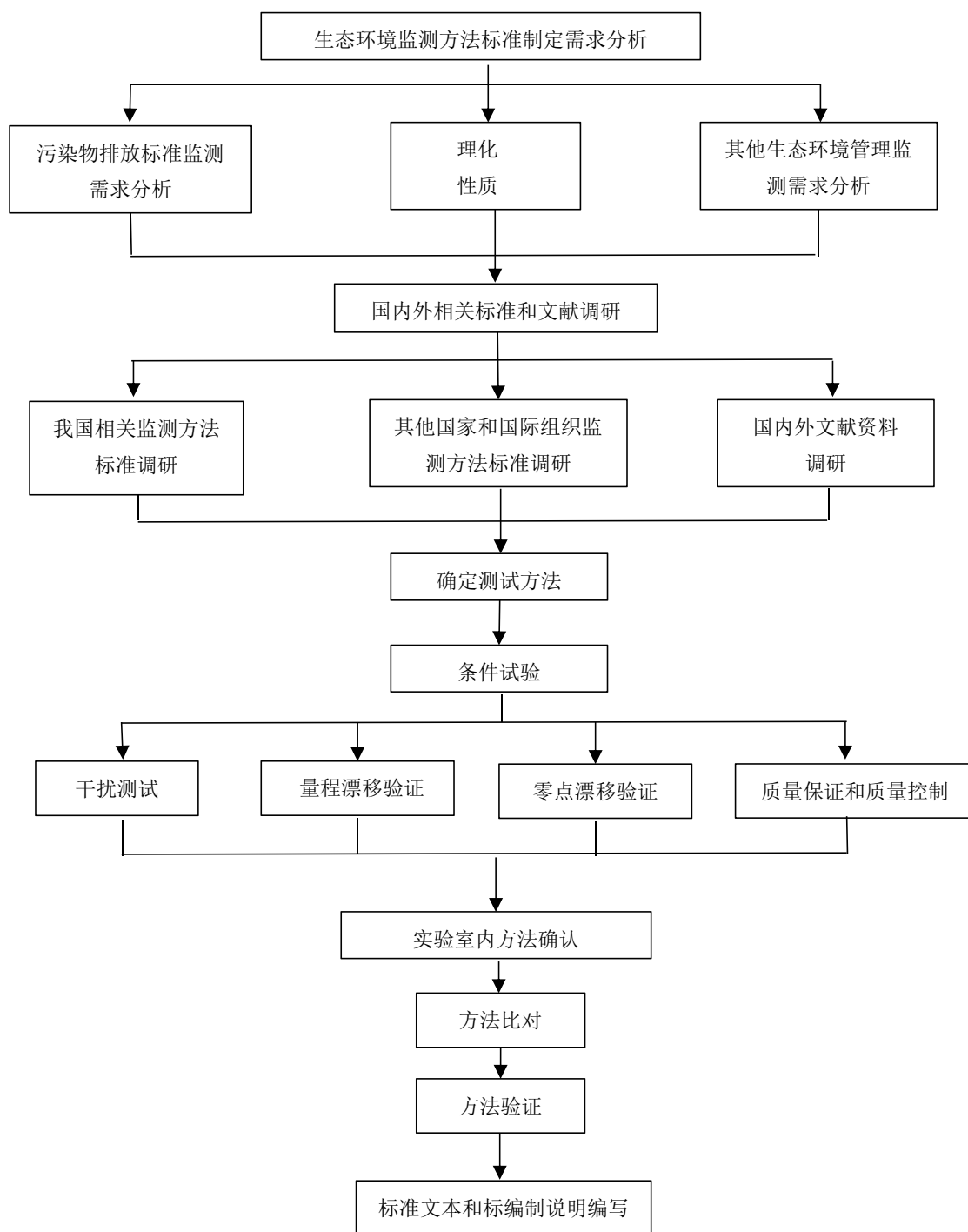


图 1 标准制订技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准研究的目标是制定测定固定污染源废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的便携式氢火焰离子化检测器法。

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有组织排放废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的便携式催化氧化—氢火焰离子化检测器法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定。

本标准规定总烃的检出限为  $0.3 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计），测定下限为  $1.2 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）；甲烷的检出限为  $0.4 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计），测定下限为  $1.6 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）；非甲烷总烃的检出限为  $0.3 \text{ mg/m}^3$ （以碳计），测定下限为  $1.2 \text{ mg/m}^3$ （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”。

编制组按照 HJ 168-2020 的有关规定，采用 PF-300 型便携式非甲烷总烃测试仪对  $0.72 \text{ mg/m}^3$  的甲烷标准气体，进行 21 次平行测定，计算总烃检出限为  $0.14 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）、测定下限为  $0.56 \text{ mg/m}^3$ ，甲烷检出限为  $0.21 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）、测定下限为  $0.84 \text{ mg/m}^3$ 。因非甲烷总烃为总烃与甲烷测定值之差，所以非甲烷总烃检出限以两者较高值计，非甲烷总烃检出限为  $0.16 \text{ mg/m}^3$ （以碳计）、测定下限为  $0.64 \text{ mg/m}^3$ 。

7 家验证实验室方法验证结果为：总烃（以甲烷计）方法检出限为  $0.04 \text{ mg/m}^3 \sim 0.21 \text{ mg/m}^3$ ；测定下限为  $0.14 \text{ mg/m}^3 \sim 0.84 \text{ mg/m}^3$ 。甲烷（以甲烷计）方法检出限为  $0.04 \text{ mg/m}^3 \sim 0.34 \text{ mg/m}^3$ ；测定下限为  $0.16 \text{ mg/m}^3 \sim 1.36 \text{ mg/m}^3$ 。

根据编制组取实验结果和验证实验室结果的最大值确定本标准方法检出限和测定下限。编制组方法检出限测试结果见表 6。验证实验室方法检出限测试结果详见验证报告。



表6 编制组实验方法检出限

测定次数		0.72 mg/m <sup>3</sup>		
		总烃	甲烷	非甲烷总烃
测定值 mg/m <sup>3</sup>	1	1.00	0.86	--
	2	1.00	0.91	--
	3	1.03	0.97	--
	4	1.04	0.87	--
	5	1.03	0.86	--
	6	1.00	1.03	--
	7	0.99	1.03	--
	8	0.98	1.06	--
	9	1.04	1.01	--
	10	1.04	0.92	--
	11	0.92	0.86	--
	12	0.97	0.99	--
	13	1.04	0.96	--
	14	1.03	0.91	--
	15	1.02	0.99	--
	16	0.96	0.93	--
	17	1.00	0.99	--
	18	0.97	0.95	--
	19	1.04	0.96	--
	20	0.97	0.88	--
	21	0.97	0.87	--
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )		1.00	0.94	
标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> )		0.04	0.06	
计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.14	0.21	0.16
仪器检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.07	0.07	
方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.14	0.21	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.56	0.84	0.64

### 5.3 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/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 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

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：**

依据制定后标准的主要技术内容以及正文中引用到的标准情况，列明规范性引用文件。

#### **5.4 术语和定义**

列出了总烃、非甲烷总烃、校准、调整、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 等标准的相关内容。

**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“标准气体直接导入分析仪（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，同时或交替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）分别测得总烃和甲烷的含量，两者之差即为非甲烷总烃的含量。

### 制订依据：

氢火焰离子化检测器（flame ionization detector, FID），是一种使用氢气为燃烧气的高灵敏度通用型检测器，以有机化合物含量和其在高压电场下经高温燃烧产生的离子流与电信号之间的比例关系为依据，对有机化合物进行定量分析。

本标准与《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）《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）的分析过程基本一致，均是利用差减法得出非甲烷总烃浓度。不同的是：色谱法是采用特定色谱柱分离出甲烷进行定量分析，而本标准是采用催化氧化单元将甲烷以外的其他有机化合物全部氧化为二氧化碳和水然后定量分析甲烷。

根据本标准含有催化氧化单元的特点，参照 HJ 38 等标准，明确了方法原理。

## 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。

氧气对样品测定有干扰，可通过扣减除烃空气背景值、控制低进样流量等方式消除影响。

### 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  $\mu\text{l}$ 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%。这说明,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。但是,氧气虽然不是干扰物质,但样品中氧气含量高低不同会影响到检测器离子化的效果,从而影响测试结果的准确性。因此,应当考虑氧气对总烃和甲烷测定结果的影响。根据调研,目前市售便携式催化氧化-FID 法仪器多数通过将除烃空气样品的测定结果作为仪器零点,来消除氧气的干扰。此外,通过定量环等进样流量控制等方式来限定进入检测器的样品量,在有大量的氢气和助燃气进入检测器的情况下,样品气被大量稀释、样品气带入的氧气含量变得较低了,此时样品中氧气的干扰基本可以忽略。还有部分仪器研发设计时,通过测定大量不同浓度氧气的干扰值、以校正系数的形式内置于设备中,同时配备氧传感器,使得最终总烃和甲烷的测定结果得以修正,来消除氧气干扰。据此,提出相应的干扰消除措施。

编制组对已采取消除干扰措施的仪器 1、仪器 2、仪器 3 和未采取干扰措施的仪器 4、仪器 5,进行干扰实验。采用含氧分别为 3%、8%、13%、18%的 143  $\text{mg/m}^3$  甲烷标准气体测试对甲烷测定结果的干扰,含氧分别为 3%、8%、10%、13%、16%的 393  $\text{mg/m}^3$  丙烷标准气体测试对总烃测定结果的干扰。

表 7 氧气对甲烷干扰实验结果表

仪器	结果	3%氧	8%氧	13%氧	18%氧
		+143 $\text{mg/m}^3$ 甲烷	+143 $\text{mg/m}^3$ 甲烷	+143 $\text{mg/m}^3$ 甲烷	+143 $\text{mg/m}^3$ 甲烷
仪器 1	测定结果 ( $\text{mg/m}^3$ )	134.4	136.3	138.0	145.1
	相对误差 (%)	-5.9	-4.6	-3.4	1.5
仪器 2	测定结果 ( $\text{mg/m}^3$ )	137.4	138.6	140.0	142.6
	相对误差 (%)	-3.9	-2.9	-2.0	-0.1
仪器 3	测定结果 ( $\text{mg/m}^3$ )	143.7	143.7	142.6	144.1
	相对误差%	0.6	0.6	-0.1	0.9
仪器 4	测定结果 ( $\text{mg/m}^3$ )	125.7	129.6	133.9	142.0
	相对误差 (%)	-12.0	-9.3	-6.3	-0.6
仪器 5	测定结果 ( $\text{mg/m}^3$ )	126.4	129.6	137.2	143.9
	相对误差 (%)	-11.5	-9.3	-4.0	0.7

表 8 氧气对总烃干扰实验结果表

仪器	结果	3%氧 +393 mg/m <sup>3</sup> 丙烷	8%氧+393 mg/m <sup>3</sup> 丙烷	10%氧+393 mg/m <sup>3</sup> 丙烷	13%氧+393 mg/m <sup>3</sup> 丙烷	16%氧+393 mg/m <sup>3</sup> 丙烷
仪器 1	测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	379.4	373.0	403.1	391.6	379.4
	相对误差 (%)	-3.4	-5.0	2.6	-0.3	-0.4
仪器 2	测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	374.0	389.1	391.1	389.6	374.0
	相对误差 (%)	-4.8	-0.9	-0.4	-0.8	-0.4
仪器 3	测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	375.8	376.9	374.4	377.5	375.8
	相对误差%	-4.3	-4.1	-4.7	-3.9	-4.0
仪器 4	测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	352.3	353.6	353.6	363.4	352.3
	相对误差 (%)	-10.3	-10.0	-10.0	-7.5	-6.5
仪器 5	测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	372.2	362.8	357.0	366.7	372.2
	相对误差 (%)	-5.3	-7.6	-9.1	-6.7	-6.0

统计实验结果可以发现：当采取消除氧气干扰措施后，示值误差基本均在±5%以内；未采取消除氧气干扰措施的，甲烷示值误差最大为-12%，总烃示值误差最大为-10.3%。

### 5.7 试剂和材料

测定标准气体：市售甲烷气体有证标准物质，平衡气为除烃空气，相对扩展不确定度≤2% ( $k=2$ )，根据样品测定的需要选择和确定标准值。

验证标准气体：市售丙烷气体有证标准物质，平衡气为除烃空气，相对扩展不确定度≤2%，根据 HJ 1012 中 II 型仪器转化效率的检测方法选择和确定标准值。

零点气：除烃空气，总烃含量≤0.40 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；采用定量环进样时可同时用作载气。

燃料气：氢气，纯度≥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。

助燃气：高纯空气（纯度≥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。

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，标气可以选用常用的甲烷有证标准气体。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，但产品质量有高有低。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。为尽量减少氧气对测试结果的影响，保证检测器的离子化效果尽量一致，规定标准气体的平衡气为除烃空气。同时为做好对催化氧

化单元转化效率的核查，提出验证标准气体，采用市售丙烷气体有证标准物质，并给出相应的质量要求。

(3) 为保证结果可靠，本标准中规定了零点校准、零点漂移的检查要求，同时部分仪器带有定量环装置，需用除烃空气作为载气，将定量环中的待测气体载入 FID 中分析，因此对除烃空气的规定是必要的。结合 HJ 38 对除烃空气的要求，本标准规定了除烃空气的规格。

(4) 仪器测定需要氢气作为燃烧气、高纯空气作为助燃气，因此本标准对两者的规格提出了要求，与 HJ 38 中 5.3 和 5.4 的要求一致。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。

(5) 气袋用于气袋法校准仪器，其要求与 HJ 732 中一致，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，能稳定保存待测物质。

## 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。

### (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 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。

## 5.10 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，选择合适的校准量程。

监测前，通入零点气（6.3）进行测试，总烃测试结果应不超过 $0.40 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计），并进行零点调整。总烃测试结果超过 $0.40 \text{ mg/m}^3$ （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，系统示值误差满足 12.2 条要求为合格，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，系统示值误差满足 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量程。

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  $0.4 \text{ mg/m}^3$ （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  $0.40 \text{ mg/m}^3$ （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示值误差的检查，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  $> 100 \mu\text{mol/mol}$  时，相对误差不超过  $\pm 5\%$ ；标准气体浓度值  $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$  时，绝对误差不超过  $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$ 。

## （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按分钟保存测定数据，连续取样测定 5 min~15 min 并获得至少 5 个有效分钟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，绝大多数品牌的仪器获得一组测量结果可以到秒级，也可以设置 10 s、15 s、30 s、60 s 等不同的分析周期，所以连续测定 5 min~15 min 可以获得很多组数据；为保证一次测量值的结果代表性，同时有无需保存太多测试数据，提出获得至少 5 个有效分钟数据来计算平均值作为一次测量值。

### (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，提出质量检查与关机的上述内容。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）。

## 5.11 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，总烃和甲烷测定结果以甲烷计，非甲烷总烃测定结果以碳计。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： $\rho$ ——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， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

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

22.4——标准状态下气态分子的摩尔体积， $\text{L}/\text{mol}$ ；

$x$ ——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， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

$\varphi_{sw}$ ——废气中的水分含量（体积分数）， $\%$ 。

### (2) 结果表示

当测定结果  $< 10 \text{ mg}/\text{m}^3$  时，保留至小数点后 1 位；当结果  $\geq 10 \text{ mg}/\text{m}^3$  时，保留 3 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 $0.2 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限是 $0.8 \text{ mg/m}^3$ 。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 $10 \text{ mg/m}^3$ 。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 $10 \text{ mg/m}^3$ 来进行划分：当测定结果小于 $10 \text{ mg/m}^3$ 时，保留至小数点后1位；当测定结果大于等于 $10 \text{ mg/m}^3$ 时，保留3位有效数字。

## 5.12 准确度

### 5.12.1 精密度

#### 5.12.1.1 标准气体测定

7家验证实验室对总烃浓度分别为 $29.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $138 \text{ mg/m}^3$ 、 $357 \text{ mg/m}^3$ 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： $0.11\% \sim 0.57\%$ 、 $0.05\% \sim 0.27\%$ 、 $0.06\% \sim 0.31\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： $1.5\%$ 、 $0.82\%$ 、 $1.4\%$ ；

重复性限分别为： $0.2 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.6 \text{ mg/m}^3$ 、 $2.1 \text{ mg/m}^3$ ；

再现性限分别为： $1.3 \text{ mg/m}^3$ 、 $3.2 \text{ mg/m}^3$ 、 $14 \text{ mg/m}^3$ 。

7家验证实验室对甲烷浓度分别为 $29.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $138 \text{ mg/m}^3$ 、 $357 \text{ mg/m}^3$ 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： $0.1\% \sim 0.78\%$ 、 $0.09\% \sim 0.33\%$ 、 $0.08\% \sim 0.37\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： $1.1\%$ 、 $0.77\%$ 、 $1.6\%$ ；

重复性限分别为： $0.3 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.9 \text{ mg/m}^3$ 、 $2.4 \text{ mg/m}^3$ ；

再现性限分别为： $0.9 \text{ mg/m}^3$ 、 $3.1 \text{ mg/m}^3$ 、 $16 \text{ mg/m}^3$ 。

#### 5.12.1.2 实际样品测定

7家验证实验室对总烃浓度分别约为 $30.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $750 \text{ mg/m}^3$ 、 $1000 \text{ mg/m}^3$ 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： $0.47\% \sim 3.8\%$ 、 $0.45\% \sim 2.5\%$ 、 $3.5\% \sim 6.0\%$ 。

7家验证实验室对甲烷浓度分别约为 $10 \text{ mg/m}^3$ 、 $130 \text{ mg/m}^3$ 和 $210 \text{ mg/m}^3$ 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： $0.29\% \sim 9.2\%$ 、 $1.9\% \sim 2.4\%$ 、 $0.19\% \sim 2.7\%$ 。

### 5.12.2 正确度

7家验证实验室对总烃浓度分别为 $29.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $138 \text{ mg/m}^3$ 、 $357 \text{ mg/m}^3$ 的标准气体，进行了6次重复测定：

相对误差分别为： $0 \sim 2.4\%$ 、 $0 \sim 1.6\%$ 、 $0.02\% \sim 3.1\%$ ；

相对误差的最终值为： $1.2\% \pm 1.7\%$ 、 $0.62\% \pm 1.2\%$ 、 $1.5\% \pm 2.8\%$ 。

7家验证实验室对甲烷浓度分别为 $29.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $138 \text{ mg/m}^3$ 、 $357 \text{ mg/m}^3$ 的标准气体，进行了6次重复测定：

相对误差分别为： $0 \sim 2.6\%$ 、 $0.16\% \sim 1.6\%$ 、 $0.02\% \sim 3.1\%$ ；

相对误差的最终值为：1.0%±1.9%、0.67%±1.3%、1.5%±2.9%。

#### **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 7 家实验室方法验证工作，根据验证数据形成了上述结果。

### **5.13 质量保证与质量控制**

5.13.1 仪器使用期间，每半年至少核查 1 次零点漂移、量程漂移核查；如仪器长期未使用（超过半年），应当在下一次使用前核查零点漂移、量程漂移，控制要求为：校准量程 > 100  $\mu\text{mol/mol}$  时应在  $\pm 5\%$  以内；校准量程  $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$  时应在  $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$  以内。若不受控，应及时维护或修复仪器。

5.13.2 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在  $\pm 5\%$  以内；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全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。

5.13.3 样品测定结果达到 10  $\mu\text{mol/mol}$  及以上时，应处于仪器校准量程的 20%~100%，否则应重新选择校准量程；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。

5.13.4 每年至少按 HJ 1012 要求验证一次催化氧化单元的转化效率，转化效率应不低于 95%。

#### **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、系统示值误差、分析仪示值误差、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系统示值误差、分析仪示值误差、系统偏差来质控。实际样品监测前后的系统示值误差、分析仪示值误差、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，系统示值误差、分析仪示值误差、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，漂移检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。

编制组对浓度为 30.0  $\text{mg/m}^3$ 、140  $\text{mg/m}^3$  和 370  $\text{mg/m}^3$  的甲烷标准气体开展漂移、示值误

差和系统偏差检验。统计实验结果发现，仪器零点漂移最大相对误差绝对值为0.51%，量程漂移最大相对误差绝对值为2.48%，均小于3%；示值误差最大相对误差绝对值为3.9%，系统偏差最大相对误差绝对值为3.3%，均小于5%。结合HJ 38、HJ 604、HJ 1012、HJ 1131，及参考部分省市地方标准和氧对仪器的干扰、催化效率最低为95%的要求、有证标准气体的不确定度等各项因素，同时结合我国对污染源监测的管理要求和技术现状，及现行便携式污染物监测方法的一致性，最终确定以100  $\mu\text{mol/mol}$ 点为界；同时与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，得出本标准中示值误差和系统偏差的控制要求均为：标准气体浓度值 $>100 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 5\%$ ；标准气体浓度值 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$ 。其中，为了尽量减少采样和预处理对测量结果的影响、同时保证低浓度标气质控的可操作性，分析仪示值误差适当放宽并与全系统示值误差的控制要求保持一致。为了预警分析仪、采样及预处理系统出现潜在不受控的风险，零点漂移、量程漂移的质控跟示值误差和系统偏差的质控尽量相协调，其控制要求为：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 $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$ 。若不受控，应及时维护或修复仪器。

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检查。实际操作中，优先采用系统示值误差作为质控检查指标；如果系统示值误差不满足要求，再分段检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检查，操作控制比较繁琐，因此，本标准通过系统示值误差、分析仪示值误差、系统偏差的检查来验证和确认系统气密性是否存在问题。

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，故规定样品测定结果应处于仪器校准量程的20%~100%之间（这同美国EPA method 6C的规定也是保持一致的）；超过时，应重新选择校准量程进行监测。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。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  $\text{mg/m}^3$ 。对甲烷标准气体情况进行调研，10  $\mu\text{mol/mol}$ （7  $\text{mg/m}^3$ ）能够达到相对扩展不确定度 $\leq 2\%$ （ $k=2$ ）。因此，综合考虑标气的可获得性和达标评价的需要，规定为：样品测定结果达到10  $\mu\text{mol/mol}$ 及以上时，应处于仪器校准量程的20%~100%，否则应重新选择校准量程；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。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节，这可实现对低于10  $\text{mg/m}^3$ 浓度的监测结果准确性控制。这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，也提高了标准的适用性。

本方法测定甲烷的原理是通过催化单元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，所以催化氧化效率是影响测定结果准确性的重要因素，有必要对此提出质控要求。催化剂的使用寿命以及是否需要更换，参照HJ 692中对二氧化氮转化成一氧化氮的转化

效率测定要求，本标准中规定每年至少进行一次转化效率验证；根据HJ 1012中对转化效率的要求和检测方法，提出本标准催化氧化单元转化效率的验证要求。

#### 5.14 注意事项

- 5.14.1 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。
- 5.14.2 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。
- 5.14.3 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。
- 5.14.4 监测过程中，样品进样流量波动幅度应不超过±10%，采样管和伴热管的加热、伴热功能应正常运行，控制在 120 °C±5 °C 范围内。
- 5.14.5 样品测定期间，同时测定并记录废气中水分含量。
- 5.14.6 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、应同步测定废气中水分含量等，统一在此部分进行规定。

#### 5.15 附录 A

以资料性附录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）、便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法作为比对方法；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 对方法验证要选择 1~3 个浓度的实际样品，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  $500 \text{ mg/m}^3$  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 方法比对过程及结论

### 6.2.1 方法比对过程

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, 分别开展便携式催化氧化-FID 法与实验室气相色谱法、便携式气相色谱-FID 法的方法比对, 比对项目为总烃、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方法比对。

### 6.2.2 方法比对结论

#### 6.2.2.1 便携式催化氧化法与实验室气相色谱法方法比对

##### (1) 汇总统计方法比对试验数据

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

表 9 与实验室方法显著性差异检验表 (单位:  $\text{mg/m}^3$ )

样气名称	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
化工厂低浓度样气	52.5	17.9	25.9	50.4	16.5	25.1	2.1	1.4	0.8
	33.3	12.8	15.3	31.7	9.76	16.1	1.6	3.04	-0.8
	20.6	7	10.2	20.2	6.01	10.3	0.4	0.99	-0.1
	51.8	17.8	25.5	51.2	17	25.3	0.6	0.8	0.2
	32.6	13.5	14.3	33.1	11.1	16.1	-0.5	2.4	-1.8
	20.4	7.7	9.5	19.6	5.66	10.1	0.8	2.04	-0.6
	39.6	12.9	20	38.7	12.1	19.6	0.9	0.8	0.4
显著差异	/	/	/	/	/	/	有	有	无
化工厂高浓度样气	735	208	395	702	202	375	33	6	20
	681	168	385	643	157	364	38	11	21
	584	144	330	549	135	310	35	9	20
	621	146	356	581	135	334	40	11	22
	618	142	358	574	130	333	44	12	25

样气名称	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
	626	140	364	632	130	376	-6	10	-12
	637	140	373	630	128	376	7	12	-3
显著差异	/	/	/	/	/	/	有	有	无
相对正确度%	/	/	/	/	/	/	7.3	9.9	7.6
制药厂高浓度样气	1316	518	598	1327	517	607	-11	1	-9
	1260	514	560	1269	510	569	-9	4	-9
	1020	513	381	1067	524	407	-47	-11	-26
	1022	501	390	1065	502	422	-43	-1	-32
	1074	522	413	1103	521	436	-29	1	-23
	1084	524	420	1109	524	439	-25	0	-19
	1298	506	594	1306	505	600	-8	1	-6
显著差异	/	/	/	/	/	/	有	无	有
相对正确度%	/	/	/	/	/	/	3.4	1	5.4

## (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。

对化工厂低浓度样气, $t$  检验显示,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。但从相对正确度来看,总烃、甲烷、非甲烷总烃测试结果绝对误差的绝对值分别为  $0.8 \text{ mg/m}^3$ 、 $1.6 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.3 \text{ mg/m}^3$ ,远低于  $20 \text{ mg/m}^3$ ,符合 HJ 1013-2018 要求

对化工厂高浓度样气, $t$  检验显示,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。但从相对正确度来看,总烃、甲烷、非甲烷总烃测试结果相对正确度分别为 7.3%、9.9%、7.6%,远低于 35%和 40%,均符合 HJ 1013-2018 要求。

对制药厂高浓度样气, $t$  检验显示,甲烷测试结果无差异性,总烃和非甲烷总烃测试结果存在差异。但从相对正确度来看,总烃、甲烷、非甲烷总烃测试结果相对正确度分别为 3.4%、1.0%、5.4%,远低于 35%,符合 HJ 1013-2018 要求。

综上,便携式催化氧化法与实验室气相色谱法的监测结果相对正确度具有可比性。

## (3) 差异分析及实施建议

从  $t$  检验来看,差异性的结果比较多;但从相对正确度的结果来看,均符合 HJ 1013-2018 要求,且远优于其相对正确度的合格限值。这反映出通过不同的检验判定方法,给出的结论亦不相同。

废气成分复杂、两种方法检测器的响应因子存在一定差异时,也会导致便携式催化氧化法的结果呈现出相对统一的偏差,数据对差并不是正态分布的。

催化氧化与色谱分离两种不同的预处理方式导致了两种方法的基本原理不同,也会导致

测定结果的差异性。

综上，对便携式催化氧化法，实际应用过程中，建议加强催化氧化单元的效率、检测器响应因子等各方面的控制，保证监测结果的准确性。

表 10 便携式催化氧化法与实验室气相色谱法的差异性分析

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 便携式催化氧化—氢火焰离子化检测器法	差异性分析
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 <sup>3</sup> （以甲烷计），测定下限为 0.24 mg/m <sup>3</sup> （以甲烷计），非甲烷总烃的检出限为 0.07 mg/m <sup>3</sup> （以碳计），测定下限为 0.28 mg/m <sup>3</sup> （以碳计）。	甲烷的检出限为 0.4 mg/m <sup>3</sup> （以甲烷计），测定下限为 1.6 mg/m <sup>3</sup> （以甲烷计），非甲烷总烃的检出限为 0.3 mg/m <sup>3</sup> （以碳计），测定下限为 1.2 mg/m <sup>3</sup> （以碳计）。	测试环境不同，一般情况下便携法设备的温度、压力、流量等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。	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。	通过干扰实验，氧气对总烃和甲烷测定有干扰，由于使用环境的不同，便携式仪器相对于实验室方法有一定的相同性，比如测定除烃空气、定量环控制，同时结合部分便携式仪器的特定给出校正系数消除影响的方法。
	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	因为便携式方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。	因为便携式方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。标准中增加对仪器性能要求，以确保样品在现场进样分析过程中不发生变化，也避免了样品在采集和运输过程中发生变化。

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 便携式催化氧化—氢火焰离子化检测器法	差异性分析
仪器校核	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 min~15 min 测定数据的平均值作为一次测量值。	便携式方法避免了样品采集过程产生的影响，同时 5 min~15 min 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 <sup>3</sup> 时，保留至小数点后一位；当测定结果大于等于 1 mg/m <sup>3</sup> 时，保留三位有效数字。	当测定结果小于 10 mg/m <sup>3</sup> 时，保留至小数点后一位；当测定结果大于等于 10 mg/m <sup>3</sup> 时，保留三位有效数字。	因为检出限不同，结合管理要求，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，质控主要体现现场采样设备和样品分析的质控，而便携式方法主要体现在现场设备性能指标的质控。便携式方法采用系统示值误差，可有效控制采样系统气密性，无需重复检查。

### 6.2.2.2 便携式催化氧化法与便携式气相色谱法方法比对

#### (1) 汇总统计方法比对试验数据

便携式气相色谱法为参比方法。总烃和甲烷的浓度单位为 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计），非甲烷总烃的浓度单位为 mg/m<sup>3</sup>（以碳计）。

表 11 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<sup>3</sup>）

实际样品名称	便携式催化氧化			便携式气相色谱			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	52.5	17.9	25.9	50.4	16.8	25.2	2.1	1.1	0.7
	33.3	12.8	15.3	31.1	10.2	15.6	2.2	2.6	-0.3
	20.6	7.0	10.2	20.3	6.3	10.6	0.3	0.7	-0.4
	51.8	17.8	25.5	50.0	17.1	24.7	1.8	0.7	0.8
	32.6	13.5	14.3	31.3	11.2	15.1	1.3	2.3	-0.8
	20.4	7.7	9.5	19.2	5.9	10.0	1.2	1.8	-0.5
	39.6	12.9	20.0	38.0	12.3	19.3	1.6	0.6	0.7
显著差异	有	有	无	/	/	/	/	/	/



实际样品名称	便携式催化氧化			便携式气相色谱			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
某石化厂高浓度废气	944	229	536	829	191	479	115	38	57
	900	202	523	803	173	473	97	29	50
	756	166	442	679	142	403	77	24	39
	800	171	472	678	136	407	122	35	65
	771	152	465	627	126	376	144	26	89
	744	154	443	655	129	394	89	25	49
	766	154	459	664	129	402	102	25	57
显著差异	有	有	有	/	/	/	/	/	/
相对正确度	/	/	/	/	/	/	18%	23%	17%
某制药厂废气	1042	145	673	1062	122	705	-20	23	-32
	1041	147	671	1059	121	703	-18	26	-32
	1058	145	684	1060	122	703	-2	23	-19
	981	136	634	1035	123	684	-54	13	-50
	979	138	630	1054	122	699	-75	16	-69
	976	140	627	1056	122	700	-80	18	-73
	1087	148	704	1051	122	696	36	26	8
显著差异	无	有	有	/	/	/	/	/	/
相对正确度	/	/	/	/	/	/	7%	21%	9%

### (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。但以便携式气相色谱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  $1.5 \text{ mg/m}^3$ 、 $1.4 \text{ mg/m}^3$ 、 $0 \text{ mg/m}^3$ ，均不超过  $2 \text{ mg/m}^3$ ，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。但以便携式气相色谱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 18%、23%、17%，不超过 35% 和 40%，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。但以便携式气相色谱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%、21%、9%，不超过 35% 和 40%，符合 HJ 1013-2018 要求。

### (3) 差异分析及实施建议

将便携式催化氧化仪器现场直接测定结果与便携式气相色谱法一起进行显著性差异检验；总烃和甲烷单位为  $\text{mg/m}^3$ （以甲烷计），非甲烷总烃单位为  $\text{mg/m}^3$ （以碳计）。催化氧化法和色谱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 12 便携式气相色谱法与便携式催化氧化法的差异性分析

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 <sup>3</sup> (以甲烷计)，测定下限均为 0.8 mg/m <sup>3</sup> 。	甲烷的检出限为 0.4 mg/m <sup>3</sup> (以甲烷计)，测定下限为 1.6 mg/m <sup>3</sup> (以甲烷计)，非甲烷总烃检的出限为 0.3 mg/m <sup>3</sup> (以碳计)，测定下限为 1.2 mg/m <sup>3</sup> (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。	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。

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
		行。分析单元应具有色谱柱反吹功能。		
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,增加实验室方法比对内容;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7家验证实验室为:1上海市环境监测中心、2福建省厦门环境监测中心站、3西安市环境监测站、4内蒙古自治区环境监测总站、5广西壮族自治区生态环境监测中心、6辽宁省沈阳生态环境监测中心、7山东省淄博生态环境监测中心。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。由于尚未有国标方法发布,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 13 使用仪器情况登记表

仪器名称	仪器型号	实验室编号	性能状况
便携式非甲烷总烃测试仪	H5210	实验室 1	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	3035	实验室 2	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	JFID	实验室 3	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	MH3500-B	实验室 4	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	EXPEC3200	实验室 5	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	APHA--370	实验室 6	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	Nutech3000	实验室 7	正常

#### 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甲烷标准气体、丙烷标准气体、甲烷和丙烷混合标准气体等。

表 14 标准气体登记表

序号	标气名称	标准气体浓度值 (mg/m <sup>3</sup> )	标气厂家、规格	备注
1	除烃空气	--	上海伟创标准气体分析技术有限公司、8 L	--
2	甲烷标气	0.72	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
3	甲烷标气	29	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
4	甲烷标气	29	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
5	甲烷标气	138	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气

序号	标气名称	标准气体浓度值 (mg/m <sup>3</sup> )	标气厂家、规格	备注
6	甲烷标气	144	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
7	甲烷标气	357	济南德洋特种气体有限公司、4 L	平衡气为除烃空气
8	甲烷标气	358	济南德洋特种气体有限公司、4 L	平衡气为除烃空气
9	甲烷标气	359	上海伟创标准气体分析技术有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
10	甲烷标气	144	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为氮气
11	甲烷标气	143	济南德洋特种气体有限公司、4 L	3%氧
12	甲烷标气	144	济南德洋特种气体有限公司、4 L	8%氧
13	甲烷标气	144	济南德洋特种气体有限公司、4 L	13%氧
14	甲烷标气	143	济南德洋特种气体有限公司、4 L	18%氧
15	丙烷标气	80	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
16	丙烷标气	984	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
17	丙烷标气	1962	济南德洋特种气体有限公司、4L	平衡气为除烃空气

## (2) 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。固定污染源废气中含有其中 1 种或多种混合排放。且根据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。

表 15 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 <sup>3</sup> (以碳计)	甲烷浓度 mg/m <sup>3</sup> (以碳计)	非甲烷总烃浓度 mg/m <sup>3</sup> (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、萜烯醇、十一烷、2-萘酮、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、氯乙烷、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的废气污染源进行调研和预测筛选分析，石化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，剪表性强；其他行业多数甲烷浓度较低，组分多为 C<sub>12</sub> 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方法验证的安全性，确定石化、制药相关企业作为方法验证现场，以获取具有代表性的实际样品。

#### 7.1.2.4 检出限及测定下限的验证实验方案

按照 HJ 168 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。因此，正式开展方法验证时，各验证实验室按本方法操作步骤及流程对 0.72 mg/m<sup>3</sup> 的甲烷标准气体，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。

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，对标准气体进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

各验证实验室对低、中、高 3 个不同浓度水平的甲烷标准气体（29 mg/m<sup>3</sup>、138 mg/m<sup>3</sup>、357 mg/m<sup>3</sup>）和医药、石化等典型行业不同浓度实际样品进行测定。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。

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 *r* 和再现性限 *R*。

#### 7.1.2.6 正确度的验证实验方案

各验证实验室对低、中、高 3 个不同浓度水平的甲烷标准气体（29 mg/m<sup>3</sup>、138 mg/m<sup>3</sup>、357 mg/m<sup>3</sup>）进行测定，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气体的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

### 7.2 方法验证过程

#### 7.2.1 仪器检查

138 mg/m<sup>3</sup> 甲烷标准气体对仪器进行零点漂移、量程漂移检查；采用 29.0 mg/m<sup>3</sup>、138 mg/m<sup>3</sup>、357 mg/m<sup>3</sup> 的甲烷标气进行示值误差、系统偏差检查；采用 80.0 mg/m<sup>3</sup>、984 mg/m<sup>3</sup>、1962 mg/m<sup>3</sup> 的丙烷标气进行仪器催化效率检查。对 9 款仪器设备进行检查，选取了其中 7 款符合验证要求仪器开展方法验证。

表 16 零点漂移和量程漂移检查

仪器编号	污染物名称	零点漂移检查			量程漂移		
		起始值 (mg/m <sup>3</sup> )	最终值 (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差 (%)	起始值 (mg/m <sup>3</sup> )	最终值 (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差 (%)
仪器 1	总烃	0.06	-0.04	-0.07	138.8	140.1	0.96
	甲烷	-0.16	-0.24	-0.05	135.3	138.7	2.48
仪器 2	总烃	0.03	0.08	0.04	139.5	139.5	0.00
	甲烷	0.00	0.01	0	139.4	144.4	1.97
仪器 3	总烃	0.09	0.10	0.01	136.4	135.8	-0.38
	甲烷	0.00	0.00	0	136.2	136.0	-0.10
仪器 4	总烃	0.00	-0.70	-0.51	137.9	138.7	0.62
	甲烷	0.00	-0.96	-0.70	137.9	137.5	-0.26
仪器 5	总烃	0.01	0.04	0.02	137.9	138.6	0.31
	甲烷	0.01	0.04	0.02	137.9	138.6	0.31
仪器 6	总烃	0.16	0.29	0.09	136.6	136.3	-0.25



仪器编号	污染物名称	零点漂移检查			量程漂移		
		起始值 (mg/m <sup>3</sup> )	最终值 (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差 (%)	起始值 (mg/m <sup>3</sup> )	最终值 (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差 (%)
	甲烷	0.16	0.29	0.09	136.6	136.2	-0.28
仪器 7	总烃	0.01	0.00	-0.01	138.2	137.5	-0.50
	甲烷	0.01	0.00	-0.01	136.5	136.3	-0.15
仪器 8	总烃	0.00	0.07	0.05	137.2	135.7	-1.09
	甲烷	0.00	0.60	0.44	136.7	137.1	0.27
仪器 9	总烃	0.00	0.00	0	137.9	139.5	1.18
	甲烷	0.00	0.00	0	137.9	139.5	1.18

表 17 分析仪示值误差和系统示值误差检查

仪器编号	分析仪示值误差检查		系统示值误差检查	
	仪器示值 (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差 (%)	仪器示值 (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差 (%)
仪器 1	28.7	-1.0	29.4	1.4
	140.4	1.7	138.0	0.0
	371.2	4.0	368.8	3.3
仪器 2	27.5	-5.2	28.1	-3.1
	135.2	-2.0	137.6	-0.3
	358.0	0.3	360.6	1.0
仪器 3	28.5	-1.7	28.7	-1.0
	135.9	-1.5	138.4	0.3
	366.5	2.7	368.3	3.2
仪器 4	28.4	-2.1	28.4	-2.1
	138.4	0.3	138.4	0.3
	356.4	-0.2	356.4	-0.2
仪器 5	28.4	-2.1	28.3	-2.4
	137.7	-0.2	137.4	-0.4
	356.9	0.0	356.0	-0.3
仪器 6	28.6	-1.4	28.4	-2.1
	141.7	2.7	141.7	2.7
	357.1	0.0	356.4	-0.2
仪器 7	28.9	-0.3	28.8	-0.7
	138.1	0.1	138.1	0.1
	360.9	1.1	361.2	1.2

仪器编号	分析仪示值误差检查		系统示值误差检查	
	仪器示值 (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差 (%)	仪器示值 (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差 (%)
仪器 8	28.2	-2.8	27.9	-3.8
	135.9	-1.5	134.6	-2.5
	356.6	-0.1	356.9	0.0
仪器 9	28.6	-1.4	28.7	-1.0
	138.1	0.1	137.1	-0.7
	367.9	3.1	367.8	3.0

表 18 催化效率检查

仪器编号	仪器示值 (mg/m <sup>3</sup> )	催化效率 (%)	仪器示值 (mg/m <sup>3</sup> )	催化效率 (%)	仪器示值 (mg/m <sup>3</sup> )	催化效率 (%)
仪器 1	81	102.5	1036	105.5	2010	102.3
仪器 2	78	99.2	978	99.5	1913	97.4
仪器 3	71	90.8	896	91.2	1779	90.6
仪器 4	76	96.7	953	97.0	1869	95.2
仪器 5	77	98.3	976	99.4	1926	98.1
仪器 6	76	96.7	970	98.8	1954	99.5
仪器 7	75	95.8	951	96.9	1844	93.9
仪器 8	78	99.2	984	100.2	1936	98.6
仪器 9	75	95.8	976	99.3	1903	96.9

### 7.2.2 方法检出限

按照 HJ 168-2020 的有关规定，采用浓度为 0.72 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 21 次平行测定：

总烃方法检出限为 0.04 mg/m<sup>3</sup>~0.2 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；测定下限为 0.16 mg/m<sup>3</sup>~0.8 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）。甲烷方法检出限为 0.01 mg/m<sup>3</sup>~0.34 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；测定下限为 0.06 mg/m<sup>3</sup>~1.37 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）。因非甲烷总烃为总烃与甲烷测定值之差，所以非甲烷总烃检出限以两者较高值计。

本标准规定总烃检出限为 0.2 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计），测定下限为 0.8 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；甲烷检出限为 0.4 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计），测定下限为 1.6 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；非甲烷总烃检出限为 0.3 mg/m<sup>3</sup>（以碳计），测定下限为 1.2 mg/m<sup>3</sup>（以碳计）。

### 7.2.3 方法精密度

#### (1) 总烃气体测定

7家验证实验室对总烃浓度分别为29.0 mg/m<sup>3</sup>、138 mg/m<sup>3</sup>、357 mg/m<sup>3</sup>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：0.11%~0.57%、0.05%~0.27、0.06%~0.31%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.5%、0.82%、1.4%；

重复性限分别为：0.2 mg/m<sup>3</sup>、0.6 mg/m<sup>3</sup>、2.1 mg/m<sup>3</sup>；

再现性限分别为：1.3 mg/m<sup>3</sup>、3.2 mg/m<sup>3</sup>、14 mg/m<sup>3</sup>。

7家验证实验室对总烃浓度分别约为30.0 mg/m<sup>3</sup>、750 mg/m<sup>3</sup>、1000 mg/m<sup>3</sup>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：0.47%~3.8%、0.45%~2.5%、3.5%~6.0%。

#### (2) 甲烷气体测定

7家验证实验室对甲烷浓度分别为29.0 mg/m<sup>3</sup>、138 mg/m<sup>3</sup>、357 mg/m<sup>3</sup>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：0.1%~0.78%、0.09%~0.33%、0.08%~0.37%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.1%、0.77%、1.6%；

重复性限分别为：0.3 mg/m<sup>3</sup>、0.9 mg/m<sup>3</sup>、2.4 mg/m<sup>3</sup>；

再现性限分别为：0.9 mg/m<sup>3</sup>、3.1 mg/m<sup>3</sup>、16 mg/m<sup>3</sup>。

7家验证实验室对甲烷浓度分别约为10.0 mg/m<sup>3</sup>、130 mg/m<sup>3</sup>和210 mg/m<sup>3</sup>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：0.29%~9.2%、1.9%~2.4%、0.19%~2.7%。

### 7.2.4 方法正确度

7家验证实验室对总烃浓度分别为29.0 mg/m<sup>3</sup>、138 mg/m<sup>3</sup>、357 mg/m<sup>3</sup>的标准气体，进行了6次重复测定：

相对误差分别为：0~2.4%、0~1.6%、0.02%~3.1%；

相对误差的最终值为：1.2%±1.7%、0.62%±1.2%、1.5%±2.8%。

7家验证实验室对甲烷浓度分别为29.0 mg/m<sup>3</sup>、138 mg/m<sup>3</sup>、357 mg/m<sup>3</sup>的标准气体，进行了6次重复测定：

相对误差分别为：0~2.6%、0.16%~1.6%、0.02%~3.1%；

相对误差的最终值为：1.0%±1.9%、0.67%±1.3%、1.5%±2.9%。

### 7.3 方法验证报告

汇总7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：

(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 便携式催化氧化-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。

## 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，同时注意废气中含湿量的测定和结果换算，并按标准中的要求做好各方面的质控。

(2) 本标准中，标准气体的平衡气为除烃空气，可减少测试中由氧峰对测试结果产生的影响，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] 《Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon. Continuous flame ionization detector method》(BS EN 12619-2013) [S].
- [2] 《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)》(HJ/T 373-2007) [S].
- [3] 《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) [S].
- [4] 《固定污染源排气中颗粒物和气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996) [S].
- [5] 《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007) [S].
- [6] 《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014) [S].
- [7] 《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) [S].
- [8] 《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》(DB 11/T 1367-2016) [S].
- [9] 《排放管道中总碳氢化合物及非甲烷总碳氢化合物含量自动检测方法》NIEA A723.72B[S].
- [10] 《Determination of total gaseous nonmethaneorganic emissions as carbon》EPA Method-25[S].
- [11] 《Measurement of gaseous organic compound emissions by gas chromatography》EPA Method-18[S].
- [12] 《Measuring method for volatile organic compounds in flue gas by analyzers》JIS B7989-2008[S].
- [13] 《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版), 中国环境科学出版社, 2002.12[M].
- [14] 《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》(HJ 57-2017) [S].
- [15] 《标准化工作导则 第一部分: 标准的结构和编写》(GB/T 1.1-2009) [S].
- [16] 《标准编写规则 第4部分: 实验方法标准》(GB/T 2001.4-2015) [S].
- [17] 《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020) [S].
- [18] 《Method 7E—Determination of nitrogen oxides emissions from stationary sources (instrumental analyzer procedure)》[S].
- [19] 《烟气分析仪检定规程》(JJG 968-2002) [S].
- [20] 《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫吸收法》(HJ 1131-2020) [S].
- [21] 《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》(DB 37T 3922-2020) [S].
- [22] 《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) [S].

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 便携式催化氧化—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、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、山东省淄博生态环境监测中心、山东微谱检测技术有限公司

项目负责人及职称：秦承华（高级工程师）

通讯地址及电话：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：15010307549

报告编写人及职称：秦承华（高级工程师）谷树茂（高级工程师）

报告日期：2021 年 6 月 10 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，见附表 1-1。

附表1-1 参加验证的人员情况登记表

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	单位	实验室编号
宋钊	男	40	高级工程师	环境工程	18	上海市环境监测中心	1
陆立群	男	40	工程师	环境工程	14		
沈朱俊	男	29	助理工程师	环境监测与治理	8		
张江龙	男	44	高级工程师	化学	22	福建省厦门环境监测中心站	2
兰景权	男	31	助理工程师	自动化	6		
李矿田	男	39	高级工程师	分析化学	11	西安市环境监测站	3
李海龙	男	37	工程师	环境工程	10		
淡立凯	男	37	工程师	环境工程	11	内蒙古自治区环境监测中心站	4
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	5
李铁林	男	33	工程师	环境科学	10		
赵全	男	35	环境科学	工程师	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		
梁荣海	男	58	高级工程师	化学	38	山东省淄博生态环境监测中心	7
傅师磊	男	45	工程师	环境监测	16		

### 1.2 仪器使用情况

实验室及现场验证仪器使用情况见附表 1-2。

附表1-2 仪器情况登记表

仪器名称	仪器型号	实验室编号	性能状况
便携式非甲烷总烃测试仪	H5210	实验室 1	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	3035	实验室 2	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	JFID	实验室 3	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	MH3500-B	实验室 4	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	EXPEC3200	实验室 5	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	APHA--370	实验室 6	正常
便携式非甲烷总烃测试仪	Nutech3000	实验室 7	正常

### 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附表 1-3。

附表 1-3 标准气体情况登记表

序号	标气名称	标准气体浓度值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标气厂家、规格	备注
1	除烃空气	--	上海伟创标准气体分析技术有限公司、8 L	--
2	甲烷标气	0.72	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
3	甲烷标气	29	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
4	甲烷标气	29	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
5	甲烷标气	138	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
6	甲烷标气	144	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
7	甲烷标气	357	济南德洋特种气体有限公司、4 L	平衡气为除烃空气
8	甲烷标气	358	济南德洋特种气体有限公司、4 L	平衡气为除烃空气
9	甲烷标气	359	上海伟创标准气体分析技术有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
10	甲烷标气	144	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为氮气
11	甲烷标气	143	济南德洋特种气体有限公司、4 L	3%氧
12	甲烷标气	144	济南德洋特种气体有限公司、4 L	8%氧
13	甲烷标气	144	济南德洋特种气体有限公司、4 L	13%氧
14	甲烷标气	143	济南德洋特种气体有限公司、4 L	18%氧
15	丙烷标气	80	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
16	丙烷标气	984	济南德洋特种气体有限公司、8 L	平衡气为除烃空气
17	丙烷标气	1962	济南德洋特种气体有限公司、4L	平衡气为除烃空气

## 2 方法检出限、测定下限验证实验

按照 HJ 168-2020 的有关规定，采用 0.72 mg/m<sup>3</sup> 的甲烷标准气体，进行 21 次平行测定，分别计算总烃和甲烷的平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等参数。



附表1-4 实验室方法检出限统计表（1-3实验室）

测定次数		试样 0.72 mg/m <sup>3</sup>					
		实验室 1		实验室 2		实验室 3	
		总烃	甲烷	总烃	甲烷	总烃	甲烷
测定值 mg/m <sup>3</sup>	1	0.74	0.66	0.77	0.71	0.63	0.70
	2	0.71	0.66	0.74	0.72	0.64	0.71
	3	0.71	0.66	0.76	0.71	0.63	0.72
	4	0.71	0.66	0.69	0.69	0.64	0.52
	5	0.71	0.66	0.66	0.61	0.74	0.70
	6	0.71	0.66	0.71	0.69	0.72	0.78
	7	0.71	0.66	0.75	0.70	0.63	0.76
	8	0.71	0.67	0.74	0.69	0.61	0.74
	9	0.71	0.66	0.74	0.69	0.61	0.35
	10	0.71	0.66	0.69	0.61	0.60	0.31
	11	0.71	0.68	0.74	0.69	0.61	0.53
	12	0.71	0.67	0.79	0.69	0.60	0.47
	13	0.73	0.66	0.76	0.70	0.60	0.48
	14	0.72	0.68	0.75	0.70	0.59	0.47
	15	0.73	0.68	0.66	0.61	0.56	0.53
	16	0.72	0.68	0.70	0.67	0.63	0.53
	17	0.73	0.69	0.68	0.69	0.61	0.61
	18	0.75	0.69	0.74	0.67	0.60	0.46
	19	0.74	0.69	0.68	0.66	0.64	0.52
	20	0.75	0.69	0.72	0.73	0.77	0.64
	21	0.75	0.69	0.66	0.63	0.75	0.64
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )		0.72	0.67	0.72	0.68	0.64	0.58
标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> )		0.015	0.013	0.039	0.036	0.057	0.134
计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.04	0.04	0.10	0.09	0.15	0.34

测定次数	试样 0.72 mg/m <sup>3</sup>					
	实验室 1		实验室 2		实验室 3	
	总烃	甲烷	总烃	甲烷	总烃	甲烷
仪器检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.04	0.04	0.07	0.07	0.07	0.07
方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.04	0.04	0.10	0.09	0.15	0.34
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.16	0.16	0.40	0.36	0.60	1.36

附表1-5 实验室方法检出限统计表（4-7实验室）

测定次数		试样 0.72 mg/m <sup>3</sup>							
		实验室 4		实验室 5		实验室 6		实验室 7	
		总烃	甲烷	总烃	甲烷	总烃	甲烷	总烃	甲烷
测定值 mg/m <sup>3</sup>	1	0.66	0.53	0.78	0.61	0.83	0.81	0.91	0.81
	2	0.63	0.51	0.76	0.66	0.74	0.71	0.92	0.82
	3	0.66	0.54	0.76	0.65	0.83	0.81	0.91	0.82
	4	0.67	0.54	0.76	0.66	0.74	0.71	0.87	0.81
	5	0.68	0.56	0.73	0.67	0.83	0.81	0.87	0.81
	6	0.70	0.58	0.76	0.68	0.83	0.81	0.87	0.81
	7	0.71	0.57	0.76	0.65	0.83	0.81	0.89	0.82
	8	0.68	0.54	0.79	0.66	0.83	0.81	0.89	0.81
	9	0.66	0.51	0.78	0.66	1.01	0.81	0.89	0.81
	10	0.68	0.53	0.68	0.66	0.83	0.81	0.91	0.82
	11	0.67	0.52	0.80	0.67	0.74	0.71	0.90	0.81
	12	0.67	0.51	0.77	0.66	0.83	0.81	0.91	0.81
	13	0.65	0.48	0.78	0.64	0.83	0.81	0.89	0.81
	14	0.61	0.44	0.81	0.69	1.01	0.81	0.89	0.81
	15	0.60	0.44	0.74	0.64	0.83	0.81	0.87	0.81
	16	0.58	0.42	0.79	0.65	0.83	0.81	0.88	0.81
	17	0.57	0.41	0.80	0.65	0.83	0.81	0.87	0.81
	18	0.56	0.39	0.81	0.64	0.83	0.81	0.90	0.81
	19	0.56	0.36	0.84	0.66	0.65	0.81	0.93	0.81
	20	0.56	0.35	0.82	0.69	0.74	0.71	0.93	0.80
	21	0.61	0.45	0.81	0.61	0.83	0.81	0.92	0.81
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )		0.64	0.49	0.78	0.66	0.82	0.79	0.90	0.81
标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> )		0.049	0.069	0.035	0.021	0.08	0.040	0.020	0.005
计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.13	0.18	0.09	0.06	0.21	0.11	0.06	0.02
仪器检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.07	0.07	0.07	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05
方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.13	0.18	0.09	0.07	0.21	0.11	0.06	0.05

测定次数	试样 0.72 mg/m <sup>3</sup>							
	实验室 4		实验室 5		实验室 6		实验室 7	
	总烃	甲烷	总烃	甲烷	总烃	甲烷	总烃	甲烷
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.52	0.72	0.36	0.28	0.84	0.44	0.24	0.20

附表1-6 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样 (mg/m <sup>3</sup> )			
	总烃		甲烷	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.04	0.16	0.04	0.16
2	0.10	0.40	0.09	0.36
3	0.15	0.60	0.34	1.36
4	0.13	0.52	0.18	0.72
5	0.09	0.36	0.07	0.28
6	0.21	0.84	0.11	0.44
7	0.04	0.16	0.05	0.20

结论：总烃方法检出限为 0.04 mg/m<sup>3</sup>~0.21 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计），测定下限为 0.16 mg/m<sup>3</sup>~0.84 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）。甲烷方法检出限为 0.04 mg/m<sup>3</sup>~0.34 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计），测定下限为 0.16 mg/m<sup>3</sup>~1.36 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）。因非甲烷总烃为总烃与甲烷测定值之差，所以非甲烷总烃检出限以两者较高值计。

编制组按照 HJ 168-2020 的有关规定，采用 0.72 mg/m<sup>3</sup> 的甲烷标准气体，进行 21 次平行测定，计算总烃检出限为 0.14 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）、测定下限为 0.56 mg/m<sup>3</sup>，甲烷检出限为 0.21 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）、测定下限为 0.84 mg/m<sup>3</sup>。比较编制组和 6 家验证实验室的总烃检出限、甲烷检出限的高低，确定本标准的总烃检出限为 0.21 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）、甲烷检出限为 0.34 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计），实样浓度 0.72 mg/m<sup>3</sup> 均在此两项检出限的 3~5 倍范围内。

按照“只进不舍”的原则，确定本标准规定总烃检出限为 0.3 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计），测定下限为 1.2 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；甲烷检出限为 0.4 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计），测定下限为 1.6 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；非甲烷总烃检出限为 0.3 mg/m<sup>3</sup>（以碳计），测定下限为 1.2 mg/m<sup>3</sup>（以碳计）。

### 3 方法精密度验证实验

#### 3.1 标准气体测定

分别选择高、中、低 3 个浓度的甲烷标准气体开展方法精密度实验：甲烷浓度分别为 29 mg/m<sup>3</sup>、138 mg/m<sup>3</sup>、357 mg/m<sup>3</sup> 进行测定。根据 HJ 168-2020 规定的统计方法对 7 家实验室的验证数据进行统计。

附表1-7 29 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气精密度测定结果（总烃）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	29.4	29.4	29.4	29.3	29.4	29.3	29.4	0.23
实验室 2	28.4	28.6	28.6	28.6	28.6	28.4	28.5	0.30
实验室 3	28.4	28.4	28.4	28.4	28.1	28.1	28.3	0.57
实验室 4	28.7	28.8	28.9	28.9	28.9	28.9	28.9	0.25
实验室 5	29.1	29.2	29.4	29.1	29.2	29.2	29.2	0.28
实验室 6	28.2	28.2	28.2	28.2	28.3	28.2	28.2	0.11
实验室 7	28.6	28.6	28.6	28.6	28.7	28.7	28.6	0.13

附表 1-8 29 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气精密度测定结果（甲烷）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	28.5	28.5	28.4	28.5	28.5	28.4	28.5	0.23
实验室 2	28.1	28.2	28.1	28.2	28.2	28.1	28.1	0.22
实验室 3	28.1	28.1	28.0	27.9	27.6	27.6	27.9	0.78
实验室 4	28.6	28.6	28.7	28.6	28.5	28.5	28.6	0.30
实验室 5	28.6	28.8	28.9	28.8	28.9	28.9	28.8	0.30
实验室 6	28.2	28.2	28.2	28.2	28.3	28.2	28.2	0.10
实验室 7	28.6	28.6	28.6	28.6	28.7	28.7	28.6	0.13

总烃：实验室内相对标准偏差：0.11%~0.57%；实验室间相对标准偏差：1.5%。

重复性限为：0.2 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；再现性限为：1.3 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0.1%~0.78%；实验室间相对标准偏差：1.1%。

重复性限为：0.3 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；再现性限为：0.9 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）。

附表1-9 138 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气精密度测定结果（总烃）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准 偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	138.1	138.1	137.9	138.4	138.0	137.9	138.1	0.12
实验室 2	135.6	135.9	135.9	135.5	135.7	135.8	135.7	0.11
实验室 3	138.4	138.4	138.9	138.9	139.1	139.1	138.8	0.25
实验室 4	137.6	137.7	137.9	137.9	138.0	138.3	137.9	0.17
实验室 5	138.3	138.2	138.4	138.4	138.4	138.4	138.4	0.05
实验室 6	136.3	136.3	136.3	136.3	136.1	135.9	136.2	0.10
实验室 7	138.0	137.3	137.5	137.0	137.4	136.9	137.4	0.27

附表1-10 138 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气精密度测定结果（甲烷）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准 偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	138.1	138.1	137.9	138.4	138.0	137.9	138.1	0.12
实验室 2	135.4	136.2	136.1	135.1	135.8	136.0	135.8	0.33
实验室 3	137.9	138.3	138.1	138.2	138.2	138.2	138.1	0.09
实验室 4	137.3	137.2	137.1	136.8	136.6	136.7	136.9	0.21
实验室 5	138.2	138.2	137.4	138.1	138.2	138.3	138.1	0.24
实验室 6	135.4	135.6	135.8	135.9	135.9	135.9	135.7	0.15
实验室 7	138.0	137.3	137.5	137.0	137.4	136.9	137.4	0.27

总烃：实验室内相对标准偏差：0.05%~0.27%；实验室间相对标准偏差：0.82%。

重复性限为：0.6 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；再现性限为：3.2 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0.09%~0.33%；实验室间相对标准偏差：0.77%。

重复性限为：0.9 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；再现性限为：3.1 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）。

附表1-11 357 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气精密度测定结果（总烃）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	369.9	369.1	367.6	368.9	367.2	368.4	368.5	0.27
实验室 2	365.4	366.7	367.5	367.6	367.6	366.9	366.9	0.24
实验室 3	356.1	357.8	357.9	357.9	357.8	357.9	357.6	0.19
实验室 4	356.4	357.5	357.6	357.1	356.7	357.1	357.1	0.12
实验室 5	363.1	363.1	362.9	362.6	362.7	362.6	362.9	0.06
实验室 6	357.1	357.1	357.1	357.1	359.3	359.3	357.9	0.31
实验室 7	367.9	367.5	366.9	367.5	367.4	367.8	367.5	0.09

附表1-12 357 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气精密度测定结果（甲烷）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	369.9	369.1	367.6	368.9	367.2	368.4	368.5	0.27
实验室 2	367.1	368.1	368.1	369.9	369.1	366.1	368.1	0.37
实验室 3	357.5	357.4	356.9	356.9	356.9	356.9	357.1	0.08
实验室 4	356.4	357.5	357.6	357.1	356.7	357.1	357.1	0.12
实验室 5	362.1	361.8	360.4	361.4	361.8	361.9	361.6	0.17
实验室 6	355.0	355.0	355.7	355.7	357.9	357.9	356.2	0.37
实验室 7	367.9	367.5	366.9	367.5	367.4	367.8	367.5	0.09

总烃：实验室内相对标准偏差：0.06%~0.31%；实验室间相对标准偏差：1.4%。

重复性限为：2.1 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；再现性限为：14 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0.08%~0.37%；实验室间相对标准偏差：1.6%。

重复性限为：2.4 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）；再现性限为：16 mg/m<sup>3</sup>（以甲烷计）。

### 3.2 实际样品气体测定

选取医药、石化等典型行业不同浓度实际样品进行精密度测定。

附表1-13 某制药企业实际样品精密度测定结果（总烃）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	1074	1076	1079	998	1005	1007	1040	3.87
实验室 2	1070	1071	1071	1000	1002	1002	1036	3.67
实验室 3	1039	1039	1039	931	931	931	985	6.00
实验室 4	1024	1018	1030	953	961	960	991	3.68
实验室 5	1045	1051	1051	973	976	977	1012	3.98
实验室 6	1061	1060	1061	994	994	994	1027	3.54
实验室 7	1036	1038	1039	971	969	970	1004	3.70

附表1-14 某制药企业实际样品精密度测定结果（甲烷）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	131.4	131.6	132.9	126.8	126.6	126.2	129.3	2.35
实验室 2	135.3	136.0	135.9	130.9	130.9	130.9	133.3	1.99
实验室 3	132.1	132.1	132.1	126.8	126.8	126.8	129.4	2.25
实验室 4	139.9	139.9	140.1	134.1	134.4	134.1	137.1	2.32
实验室 5	134.6	135.1	135.2	129.1	129.5	129.6	132.2	2.31
实验室 6	135.1	134.6	134.7	129.7	129.7	129.8	132.3	2.12
实验室 7	133.2	133.2	133.1	129.3	128.6	128.1	130.9	1.92

总烃：实验室内相对标准偏差：3.5%~6.0%。

甲烷：实验室内相对标准偏差：1.9%~2.4%。



附表1-15 某石化企业低浓度实际样品精密度测定结果（总烃）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准 偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	35.9	36.3	37.5	35.7	36.8	35.7	36.3	1.95
实验室 2	28.0	28.2	28.2	28.3	28.4	28.4	28.3	0.47
实验室 3	31.5	31.6	30.9	31.6	31.5	31.4	31.4	0.72
实验室 4	26.1	28.6	28.4	27.8	27.8	29.3	28.0	3.84
实验室 5	30.7	30.6	30.0	31.0	30.0	30.6	30.5	1.31
实验室 6	34.3	33.7	34.2	33.6	33.3	33.1	33.7	1.38
实验室 7	28.6	28.9	29.6	29.8	28.9	28.9	29.1	1.67

附表1-16 某石化企业低浓度实际样品精密度测定结果（甲烷）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准 偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	10.4	10.4	10.5	9.7	9.8	9.7	10.1	3.88
实验室 2	10.5	10.6	10.5	10.5	10.6	10.6	10.6	0.29
实验室 3	10.6	10.6	10.6	10.0	10.6	10.4	10.4	2.30
实验室 4	10.4	10.7	10.7	9.9	9.8	9.6	10.1	4.82
实验室 5	10.2	10.1	10.2	9.4	9.5	9.4	9.8	4.47
实验室 6	10.9	10.8	10.9	10.7	10.1	10.1	10.6	3.88
实验室 7	10.9	10.9	11.0	10.6	8.5	10.6	10.4	9.16

总烃：实验室内相对标准偏差：0.47%~3.8%。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0.29%~9.2%。

附表1-17 某石化企业高浓度实际样品精密度测定结果（总烃）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	731.1	735.0	736.1	756.6	755.4	753.6	744.6	1.57
实验室 2	730.6	722.6	723.5	727.4	722.4	723.9	725.1	0.45
实验室 3	760.7	757.1	762.9	765.0	730.7	722.1	749.8	2.46
实验室 4	721.4	724.3	710.9	737.8	753.1	757.6	734.2	2.53
实验室 5	803.1	804.8	818.6	820.5	818.9	821.9	814.6	1.03
实验室 6	724.5	726.4	727.4	745.9	746.2	746.6	736.2	1.51
实验室 7	737.9	741.6	747.1	772.1	760.2	759.6	753.1	1.73

附表 1-18 某石化企业高浓度实际样品精密度测定结果（甲烷）

实验室编号	平行号						平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	mg/m <sup>3</sup>	%
实验室 1	206.1	205.9	206.2	214.4	214.4	214.2	210.2	2.16
实验室 2	210.7	209.9	210.6	210.4	210.6	211.0	210.5	0.19
实验室 3	218.4	217.6	217.5	217.4	208.6	208.6	214.6	2.21
实验室 4	215.0	220.7	220.9	228.6	229.1	230.3	224.1	2.73
实验室 5	215.1	213.6	222.2	222.4	222.1	223.4	219.8	1.94
实验室 6	210.0	210.5	210.7	218.6	218.5	218.7	214.5	2.10
实验室 7	206.8	207.3	207.4	216.9	215.4	215.5	211.6	2.28

总烃：实验室内相对标准偏差：0.45%~2.5%。

甲烷：实验室内相对标准偏差：0.19%~2.7%。

#### 4 方法正确度验证实验

分别选择高、中、低 3 个浓度的甲烷标准气体开展方法正确度实验：甲烷浓度分别为 29 mg/m<sup>3</sup>、138 mg/m<sup>3</sup>、357 mg/m<sup>3</sup> 进行测定。根据 HJ 168-2020 规定的统计方法对 7 家实验室的验证数据进行统计。

附表1-19 29 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气正确度测定结果（总烃）

实验室号	平行号						平均值 mg/m <sup>3</sup>	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	29.4	29.4	29.4	29.3	29.4	29.3	29.4	2.43	1.20	0.85
实验室 2	28.4	28.6	28.6	28.6	28.6	28.4	28.5	0.50		
实验室 3	28.4	28.4	28.4	28.4	28.1	28.1	28.3	1.26		
实验室 4	28.7	28.8	28.9	28.9	28.9	28.9	28.9	0.74		
实验室 5	29.1	29.2	29.4	29.1	29.2	29.2	29.2	1.96		
实验室 6	28.2	28.2	28.2	28.2	28.3	28.2	28.2	1.52		
实验室 7	28.6	28.6	28.6	28.6	28.7	28.7	28.6	0.00		

附表1-20 29 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气正确度测定结果（甲烷）

实验室号	平行号						平均值 mg/m <sup>3</sup>	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	28.5	28.5	28.4	28.5	28.5	28.4	28.5	0.50	1.01	0.95
实验室 2	28.1	28.2	28.1	28.2	28.2	28.1	28.1	1.78		
实验室 3	28.1	28.1	28.0	27.9	27.6	27.6	27.9	2.56		
实验室 4	28.6	28.6	28.7	28.6	28.5	28.5	28.6	0.25		
实验室 5	28.6	28.8	28.9	28.8	28.9	28.9	28.8	0.50		
实验室 6	28.2	28.2	28.2	28.2	28.3	28.2	28.2	1.52		
实验室 7	28.6	28.6	28.6	28.6	28.7	28.7	28.6	0.00		

总烃：相对误差：0~2.4%；相对误差最终值：1.2%±1.7%。

甲烷：相对误差：0~2.6%；相对误差最终值：1.0%±1.9%。

附表 1-21 138 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气正确度测定结果（总烃）

实验室号	平行号						平均值 mg/m <sup>3</sup>	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	138.1	138.1	137.9	138.4	138.0	137.9	138.1	0.16	0.62	0.58
实验室 2	135.6	135.9	135.9	135.5	135.7	135.8	135.7	1.58		
实验室 3	138.4	138.4	138.9	138.9	139.1	139.1	138.8	0.67		
实验室 4	137.6	137.7	137.9	137.9	138.0	138.3	137.9	0.00		
实验室 5	138.3	138.2	138.4	138.4	138.4	138.4	138.4	0.36		
实验室 6	136.3	136.3	136.3	136.3	136.1	135.9	136.2	1.21		
实验室 7	138.0	137.3	137.5	137.0	137.4	136.9	137.4	0.36		

附表1-22 138 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气正确度测定结果（甲烷）

实验室号	平行号						平均值 mg/m <sup>3</sup>	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	138.1	138.1	137.9	138.4	138.0	137.9	138.1	0.16	0.67	0.63
实验室 2	135.4	136.2	136.1	135.1	135.8	136.0	135.8	1.53		
实验室 3	137.9	138.3	138.1	138.2	138.2	138.2	138.1	0.21		
实验室 4	137.3	137.2	137.1	136.8	136.6	136.7	136.9	0.68		
实验室 5	138.2	138.2	137.4	138.1	138.2	138.3	138.1	0.16		
实验室 6	135.4	135.6	135.8	135.9	135.9	135.9	135.7	1.58		
实验室 7	138.0	137.3	137.5	137.0	137.4	136.9	137.4	0.36		

总烃：相对误差：0~1.6%；相对误差最终值：0.62%±1.2%。

甲烷：相对误差：0.16%~1.6%；相对误差最终值：0.67%±1.3%。

附表1-23 357 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气正确度测定结果（总烃）

实验室号	平行号						平均值 mg/m <sup>3</sup>	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	369.9	369.1	367.6	368.9	367.2	368.4	368.5	3.08	1.50	1.38
实验室 2	365.4	366.7	367.5	367.6	367.6	366.9	366.9	2.67		
实验室 3	356.1	357.8	357.9	357.9	357.8	357.9	357.6	0.12		
实验室 4	356.4	357.5	357.6	357.1	356.7	357.1	357.1	0.02		
实验室 5	363.1	363.1	362.9	362.6	362.7	362.6	362.9	1.57		
实验室 6	357.1	357.1	357.1	357.1	359.3	359.3	357.9	0.20		
实验室 7	367.9	367.5	366.9	367.5	367.4	367.8	367.5	2.82		

附表1-24 357 mg/m<sup>3</sup>浓度甲烷标气正确度测定结果（甲烷）

实验室号	平行号						平均值 mg/m <sup>3</sup>	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	369.9	369.1	367.6	368.9	367.2	368.4	368.5	3.08	1.48	1.44
实验室 2	367.1	368.1	368.1	369.9	369.1	366.1	368.1	2.97		
实验室 3	357.5	357.4	356.9	356.9	356.9	356.9	357.1	0.02		
实验室 4	356.4	357.5	357.6	357.1	356.7	357.1	357.1	0.02		
实验室 5	362.1	361.8	360.4	361.4	361.8	361.9	361.6	1.22		
实验室 6	355.0	355.0	355.7	355.7	357.9	357.9	356.2	0.26		
实验室 7	367.9	367.5	366.9	367.5	367.4	367.8	367.5	2.82		

总烃：相对误差：0.02%~3.1%；相对误差最终值：1.5%±2.8%。

甲烷：相对误差：0.02%~3.1%；相对误差最终值：1.5%±2.9%。

## 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  $0.72 \text{ mg/m}^3$  的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 21 次平行测定：

总烃方法检出限为  $0.04 \text{ mg/m}^3 \sim 0.2 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）；测定下限为  $0.16 \text{ mg/m}^3 \sim 0.8 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）。甲烷方法检出限为  $0.01 \text{ mg/m}^3 \sim 0.34 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）；测定下限为  $0.06 \text{ mg/m}^3 \sim 1.37 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）。因非甲烷总烃为总烃与甲烷测定值之差，所以非甲烷总烃检出限以两者较高值计。

本标准规定总烃检出限为  $0.2 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计），测定下限为  $0.8 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）；甲烷检出限为  $0.4 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计），测定下限为  $1.6 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）；非甲烷总烃检出限为  $0.3 \text{ mg/m}^3$ （以碳计），测定下限为  $1.2 \text{ mg/m}^3$ （以碳计）。

### (2) 方法精密度

#### ①总烃气体测定

7家验证实验室对总烃浓度分别为  $29 \text{ mg/m}^3$ 、 $138 \text{ mg/m}^3$ 、 $357 \text{ mg/m}^3$  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： $0.11\% \sim 0.57\%$ 、 $0.05\% \sim 0.27\%$ 、 $0.06\% \sim 0.31\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： $1.5\%$ 、 $0.82\%$ 、 $1.4\%$ ；

重复性限分别为： $0.2 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.6 \text{ mg/m}^3$ 、 $2.1 \text{ mg/m}^3$ ；

再现性限分别为： $1.3 \text{ mg/m}^3$ 、 $3.2 \text{ mg/m}^3$ 、 $14 \text{ mg/m}^3$ 。

7家验证实验室对总烃浓度分别约为  $30 \text{ mg/m}^3$ 、 $750 \text{ mg/m}^3$ 、 $1000 \text{ mg/m}^3$  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： $0.47\% \sim 3.8\%$ 、 $0.45\% \sim 2.5\%$ 、 $3.5\% \sim 6.0\%$ 。

#### ②甲烷气体测定

7家验证实验室对甲烷浓度分别为  $29 \text{ mg/m}^3$ 、 $138 \text{ mg/m}^3$ 、 $357 \text{ mg/m}^3$  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： $0.1\% \sim 0.78\%$ 、 $0.09\% \sim 0.33\%$ 、 $0.08\% \sim 0.37\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： $1.1\%$ 、 $0.77\%$ 、 $1.6\%$ ；

重复性限分别为： $0.3 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.9 \text{ mg/m}^3$ 、 $2.4 \text{ mg/m}^3$ ；

再现性限分别为： $0.9 \text{ mg/m}^3$ 、 $3.1 \text{ mg/m}^3$ 、 $16 \text{ mg/m}^3$ 。

7家验证实验室对甲烷浓度分别约为  $10 \text{ mg/m}^3$ 、 $130 \text{ mg/m}^3$  和  $210 \text{ mg/m}^3$  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： $0.29\% \sim 9.2\%$ 、 $1.9\% \sim 2.4\%$ 、 $0.19\% \sim 2.7\%$ 。

### (3) 方法正确度

7家验证实验室对总烃浓度分别为  $29 \text{ mg/m}^3$ 、 $138 \text{ mg/m}^3$ 、 $357 \text{ mg/m}^3$  的标准气体，进行了6次重复测定：

相对误差分别为： $0 \sim 2.4\%$ 、 $0 \sim 1.6\%$ 、 $0.02\% \sim 3.1\%$ ；

相对误差的最终值为： $1.2\% \pm 1.7\%$ 、 $0.62\% \pm 1.2\%$ 、 $1.5\% \pm 2.8\%$ 。

7家验证实验室对甲烷浓度分别为 29 mg/m<sup>3</sup>、138 mg/m<sup>3</sup>、357 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体，进行了 6 次重复测定：

相对误差分别为：0~2.6%、0.16%~1.6%、0.02%~3.1%；

相对误差的最终值为：1.0%±1.9%、0.67%±1.3%、1.5%±2.9%。

综上，方法各项特性指标达到了预期要求。