

附件 11

《环境空气和废气 便携式总烃、甲烷和
非甲烷总烃监测仪技术要求及检测方法
(征求意见稿)》
编制说明

《环境空气和废气 便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪技术要求
及检测方法》标准编制组

二〇一八年八月

项目名称：环境空气和废气 便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪
技术要求及检测方法

项目统一编号：2015-16

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：梁宵、王强、周刚、薛瑞、迟颖、李铭煊、钟琪、
张杨、赵金宝、杨凯

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司统计处项目负责人：赵国华

目 录

| | | |
|----------|------------------------------|----|
| 1 | 项目背景 | 1 |
| 1.1 | 任务来源..... | 1 |
| 1.2 | 工作过程..... | 1 |
| 2 | 标准制修订的必要性分析 | 3 |
| 2.1 | 被测对象（污染物项目）的环境危害..... | 3 |
| 2.2 | 相关环保标准和环保工作的需要..... | 4 |
| 2.3 | 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题..... | 5 |
| 3 | 国内外相关分析方法研究 | 5 |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究..... | 5 |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究..... | 11 |
| 3.3 | 国内外仪器现状..... | 13 |
| 3.4 | 本方法和国内外方法关系..... | 14 |
| 4 | 标准制修订的基本原则和技术路线 | 14 |
| 4.1 | 标准制修订的基本原则..... | 14 |
| 4.2 | 标准制修订的适用范围和主要技术内容..... | 14 |
| 4.3 | 标准制修订的技术路线..... | 14 |
| 5 | 方法研究报告 | 18 |
| 5.1 | 适用范围..... | 18 |
| 5.2 | 规范性引用文件..... | 18 |
| 5.3 | 术语和定义..... | 18 |
| 5.4 | 系统的组成与结构..... | 18 |
| 5.5 | 技术要求..... | 18 |
| 5.6 | 检测技术要求及检测方法..... | 18 |
| 5.7 | 质量保证..... | 28 |
| 6 | 方法验证 | 28 |
| 6.1 | 方法验证方案..... | 28 |
| 6.2 | 方法验证过程..... | 28 |
| 7 | 标准实施建议 | 29 |
| 8 | 与开题报告差异 | 29 |
| 9 | 参考文献 | 29 |
| 附一 | 方法验证报告..... | 32 |

《环境空气和废气 便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪 技术要求及检测方法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329 号），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，原环境保护部下达了编制“便携式 VOCs 监测仪技术要求和检测方法”的项目计划，项目编号为 2015-16，中国环境监测总站承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2015 年 4 月，按照任务书的要求，召集各参加单位，成立了标准编制小组，制定了详细的标准编制计划与任务分工。

（2）查询国内外相关资料，编写标准草案和开题报告

2015 年 5 月~2017 年 6 月，根据《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）、《环境标志产品技术要求编制技术导则》（HJ 454-2009）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ565）的相关规定，查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对比了国内外有关商品仪器宣传材料介绍的技术指标，分析了现有标准规定的技术指标和检测方法，了解了国外认证机构认证类似产品的结果，拟定了实验研究方案。经初步的讨论、分析、比较，确定了标准制定的原则和技术路线，形成了本标准的开题论证报告和标准初稿草案以及相关技术指标验证测试初步方案。

（3）开题论证，确定标准制定的技术路线

2017 年 9 月 13 日，由原环境保护部环境监测司在北京组织召开了本标准的开题论证会，与会专家听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：一、标准主编单位提供的材料齐全，内容详实完整，格式规范；二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；三、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线合理可行。专家组通过该标准的开题论证。提出了以下具体修改意见和建议：1、验证实验时要充分考虑国产相关仪器的性能指标；2、在验证实验中进一步确定性能指标和检测方法的可行性；3、本标准分为三个子标准，三个子标准名称分别为“空气和废气便携式 VOCs 监测仪技术要求和检测方法-非甲烷总烃监测仪”、“空气和废气便携式 VOCs

监测仪技术要求和检测方法-气相色谱监测仪”、“空气和废气便携式 VOCs 监测仪技术要求和检测方法-傅里叶红外监测仪”。

(4) 开展实验研究工作，组织方法验证

标准编制组根据开题论证会确定的技术方案、论证意见和验证测试方案，选取了目前国内使用比较广泛的仪器开展性能指标的实验室验证测试研究工作。对仪器各项技术参数和条件进行优化，确定具体的技术内容等特性指标，在此基础上完善了标准初稿草案，并汇总实验数据，完成标准编制说明及验证试验报告。

(5) 召开技术研讨会，进一步完善标准文本

2018年1月17日，中国环境监测总站在北京组织召开了《环境空气和废气便携式 VOCs 监测仪技术要求及检测方法》（征求意见稿）研讨会，参加会议的有相关专家和相关仪器生产企业。专家组听取了标准主编单位关于标准的主要技术内容、编制工作过程、指标验证结果分析的汇报，经质询、讨论，形成如下意见：一、标准编制技术路线合理，国内外标准调研充分，资料详实；二、标准编制组进行了系统性的实验室、现场测试及比对等实验研究，取得了大量的可靠数据，为技术指标的确定提供了科学依据；三、标准设置的技术指标合理，检测方法科学规范。建议：一、依据仪器的技术性能特点和管理需求，依次推进环境空气和废气便携式非甲烷总烃监测仪、环境空气和废气便携式 VOCs 组分监测仪标准的制定；二、进一步完善标准文本及编制说明。标准编制组根据专家意见对标准文本和编制说明进行进一步完善。

(6) 召开站内预审会，对标准文本进行技术审核

2018年2月6日，中国环境监测总站在北京组织召开了《环境空气和废气便携式 VOCs 监测仪技术要求及检测方法》征求意见稿预审会，专家组听取了标准主编单位关于标准的主要技术内容、编制工作过程、指标验证结果分析的汇报，经质询、讨论，形成如下意见：一、标准编制组提供的资料齐全，数据详实，内容完整；二、国内外标准调研充分，技术路线较合理，方法科学。建议：1、进一步梳理环境质量和污染源相关标准及现有仪器设备的性能指标；2、进一步明确仪器检测技术指标，细化验证方案；3、规范标准文本及编制说明文字表述。标准编制组根据预审会意见进一步修改标准文本，并上报环境监测司。

(7) 召开征求意见稿技术审查会，对标准文本进行技术审核

2018年6月22日，由环境监测司在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会，审查委员会听取了标准主编单位所作的标准研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；二、标准主编单位对国

内外仪器设备性能指标、相关标准文献进行了充分调研；三、标准定位准确，技术路线合理，验证内容完善。审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：1、将标准名称改为《环境空气和废气 便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪技术要求及检测方法》。2、将环境空气和废气的技术指标和要求分开表述。3、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010），参考《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。标准编制组根据技术审查会意见进一步修改标准文本，并上报环境监测司。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

总烃，指所有的碳氢化合物及其衍生物，对环境空气造成污染的主要是常温下为气态及液态但具有较大挥发性的部分。非甲烷总烃通常是指除甲烷以外的所有可挥发的碳氢化合物及其衍生物（其中主要是 $C_2\sim C_8$ ）。总烃是指在实验条件下，用氢火焰离子化检测器所测得的气态碳氢化合物及其衍生物的总量，减去甲烷部分，即为非甲烷总烃。

非甲烷总烃（Nonmethane Hydrocarbons, NMHC）是环境监测领域常用的指标，多用来指示空气和废气中有机污染的综合指标。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以及气象条件密切相关。研究表明非甲烷烃可来源于汽车尾气、汽油挥发、工业排放、燃烧源和植物排放等。HJ38 中规定非甲烷总烃是除甲烷以外的碳氢化合物（其中主要是 C_2-C_8 ）的总称，而在环境监测实践中可发现非甲烷总烃除了含有碳氢化合物外，还包括醇、醛、酸、酯、酮等碳氢化合物衍生物，以及 C_8 以上挥发性有机物质。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。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，一般说明空气或者废气中有机污染物含量高，超过一定浓度，除直接对人体健康有害外，在一定条件下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，对环境和人类都造成进一步危害。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中明确规定了非甲烷烃的最高允许排放浓度、最高允许排

放速率和无组织排放限值。

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、烃类及其衍生物进行环境管理十分必要。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国目前尚未在《环境空气质量标准》(GB 3095)中规定甲烷、总烃和非甲烷总烃的限值，地方中河北省已出台地方标准《环境空气质量非甲烷总烃限值》(DB13/1577-2012)规定非甲烷总烃的一级、二级标准限值(标准状态下小时均值)分别为 1.0 mg/m³、2.0 mg/m³，分别对应于《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中的一类区和二类区。

工业生产中，如对排放废气中的每种化合物进行定性、定量分析，所需时间较长且费用极大，因此非甲烷总烃含量测定检测时间短，费用低，是很好的替代方案。在《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)中对非甲烷总烃最高允许排放浓度、排放速率、无组织排放监控浓度做了详细规定；在《储油库大气污染物排放标准》(GB 20950-2007)、《加油站大气污染物排放标准》(GB 20952-2007)、《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)、《橡胶制品工业污染物排放标准》(GB 27632-2011)、《电池工业污染物排放标准》(GB 30484-2013)、《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)、河北省地方标准《环境空气质量非甲烷总烃限值》(DB13/1577-2012)中也规定了非甲烷总烃的环境管理要求。

表 1 我国现行涉及非甲烷总烃的相关大气污染排放标准

| 标准名称 | 标准号 | 涉及 VOCs 项目 |
|---------------|---------------|--|
| 大气污染物综合排放标准 | GB 16297-1996 | 苯、甲苯、二甲苯、酚类、甲醛、乙醛、丙烯腈、丙烯醛、甲醇、苯胺类、氯苯类、硝基苯类、氯乙烯、光气、非甲烷总烃 |
| 橡胶制品工业污染物排放标准 | GB 21632-2011 | 苯及二甲苯合计、非甲烷总烃 |
| 炼焦化学工业污染物排放标准 | GB 16171-2012 | 苯、酚类、非甲烷总烃 |
| 轧钢工业大气污染物排放标准 | GB 28665-2012 | 苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃 |
| 电池工业污染物排放标准 | GB 30484-2013 | 非甲烷总烃 |
| 石油炼制工业污染物排放标准 | GB 31570-2015 | 苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃 |
| 石油化学工业污染物排放标准 | GB 31571-2015 | 非甲烷总烃、正己烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯等 64 种有机污染物，绝大多数属于 VOCs |
| 合成树脂工业污染物排放标准 | GB 31572-2015 | 非甲烷总烃，苯乙烯、丙烯腈、环氧氯丙烷等 23 中 VOCs |

2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题

甲烷和非甲烷总烃分析依靠气相色谱仪开展，气相色谱仪朝更高灵敏度、更高选择性、更方便快捷的方向发展，主要体现在以下几点：①毛细管柱色谱柱得到越来越广泛地应用。新的 PLOT 柱出现，为分离小分子烃类如甲烷乙烯等提供了极好的条件，得到了新的应用；②自动化程度进一步提高，特别是 EPC（电子程序压力流量控制系统）技术已作为基本配置在许多厂家的气相色谱仪上安装，从而为色谱条件的再现、优化和自动化提供了更可靠更完善的支持；③便携式甲烷/非甲烷总烃监测仪出现，为现场监测非甲烷总烃提供了可能。

而我国目前对于便携式非甲烷总烃监测仪的研究仍处于探索阶段，现阶段非甲烷总烃的便携监测仪器较多，但截至目前，几乎没有对外发布的成文的便携非甲烷总烃监测方法或仪器的相关标准。

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标准分析方法研究

（1）实验室方法

甲烷、非甲烷总烃、总烃的测定方法相互关联，与非甲烷总烃相关的主要有：美国环保署（USEPA）制定的《环境空气非甲烷有机物的测定低温预浓缩/直接火焰离子化检测法》（METHOD TO-12：Method for the Determination of Non-Methane Organic Compounds (NMOC) in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration and Direct Flame Ionization Detection (PDFID)）和《总气态非甲烷有机物排放的测定（以碳计）》（Method 25：Determination of Total Gaseous Non-methane Organic Emissions as Carbon），还有美国材料与试验协会（ASTM）颁布的《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）》（D5953M-96(2009): Standard Test Method for Determination of Non-Methane Organic Compounds (NMOC) in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration and Direct Flame Ionization Detection Method (Metric)）但所需仪器设备均较复杂，国内基层监测站多数难以达到。

美国环保署（USEPA）制定的《环境空气非甲烷有机物的测定低温预浓缩/直接火焰离子化检测法》（METHOD TO-12：Method for the Determination of Non-Methane Organic Compounds (NMOC) in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration and Direct Flame Ionization Detection (PDFID)），非甲烷有机物定义为“除甲烷外，能被氢离子化检测器（FID）所测定的所有有机物”，该标准使用六通阀进样，以液氮/液氧冷却捕集阱到-183℃以下，有

有机物通过冷凝或者吸附被富集在冷却捕集阱中，但甲烷、氮气、氧气等却可直接通过捕集阱，然后经氮气反吹除去，再升温冷却捕集阱到约 90 °C，气化冷凝吸附在捕集阱中的有机物，不经色谱柱直接接入氢火焰离子化检测器（FID）分析。该方法以丙烷为标准气，以碳计，计量单位为 ppmC，通过分析“零气”来消除样品之间干扰。

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

UA EPA 在 NSPS（40CFR PART 60）中，推出了相配套的固定源中 VOCs 监测方法标准，即 EPA Method 18、25、25A、25B，分析结果均用有机碳（TOC）以体积分数 ppmvC 表示。

表 2 美国环境空气非甲烷总烃标准主要监测方法

| 方法号 | 分析方法 | 目标化合物 |
|-------|---|-----------------|
| TO-12 | 低温冷凝-直接火焰离子化检测（PDFID）方法测定环境空气中的非甲烷有机化合物（NMOC） | 总非甲烷有机化合物（NMOC） |

表 3 美国固定源废气中总气态有机排放物的监测方法

| 方法号 | 方法主要内容 |
|------------|--|
| Method 18 | 气相色谱法测定总气态有机排放物（TGOC），气袋采样、直接对接在线分析、稀释对接在线分析和吸附管采样，通过 GC 分离后用 ECD、PID、FID 或其他检测器进行组分定性。遇不能确定色谱峰时，推荐用 GC-MS 法加以鉴别，主要应用于工业污染源排放 VOCs 种类鉴定和浓度测定 |
| Method 25 | 总气态非甲烷有机排放物（TGNMO）的测定，半连续自动非甲烷有机物分析器。适用于焚烧法处理有机废气的烟道气场合 |
| Method 25A | 总气态有机物（TOC）浓度测定的火焰离子化分析法，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 |
| Method 25B | 总气态有机物（TOC）浓度的非色散红外分析法（NDIR），直接取样系统现场在线分析，主要用于含烷烃的总气态有机物浓度的测定。 |

表 4 其他国家及地区甲烷/非甲烷总烃标准主要监测方法

| 方法类别 | 方法 | 目标化合物 |
|-----------------------|--|-------|
| 欧盟 EN12619-2013 | 利用 FID 测量固定源排放的气态或蒸汽态有机物，结果描述为总碳（TVOC）质量浓度 | 总碳氢 |
| 台湾 NIEA A740.10C | 空氣中總碳氫化合物自動檢測方法 | 总碳氢 |
| 台湾 NIEA A723.72B | 排放管道中总碳氢化合物及非甲烷总烃碳氢化合物含量自动检测方法-线上火焰离子化侦测法 | 总碳氢 |
| 日本 JIS B 7989:2008 | 利用 FID 测量固定源排气中 VOCs 的总量，自动在线监测 | 总碳氢 |

(2) 便携仪器方法

国外尚无现行的便携式 VOC 仪器性能的标准，现行便携式仪器性能指标主要针对测定 SO₂ 或 NO_x 仪器。

①美国联邦法规 40 CFR 部分 60 附录 A[Method 6C — Determination of Sulfur Dioxide Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure), U.S 40 CFR Part 60 Appendix A. 和 Method 7E — Determination of Nitrogen Oxides Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure), U.S 40 CFR Part 60 Appendix A]将测量固定源排放 SO₂和NO_x的仪器法，作为执行固定源排放污染物的监督性监测、检验连续排放监测系统（CEMS）性能等的参比方法，在方法中规定了仪器的技术指标，将紫外（UV）吸收法二氧化硫测量仪作为其他仪器（如：非分散红外、电化学等）性能的参比仪器（见EPA方法6C和美国环境技术认证中心“Generic Verification Protocol for Portable Multi-gas Analyzers”，6.2Reference Instruments “SO₂ reference measurements shall be performed based on EPA Method 6C using a commercially available UV monitor.”）。

②美国材料与实验学会（ASTM）在便携式气体分析仪的技术指标和要求中（Specifications and Requirements for Portable Gas Analyzers, U.S ASTM D6522），对氮氧化物仪器的技术指标作出了规定。

③美国环境保护署发布了其他检测方法13(光学和电化学测量原理)(OTM 13)(Periodic Monitoring Test Method For Measuring Oxygen, Carbon Monoxide and Oxides of Nitrogen From Stationary Sources (Multi-gas Portable Optical Bench Instruments)，方法适用于燃烧煤、天然气、丙烷、丁烷和蒸馏燃料油的排放源；有条件检测方法030(电化学测量原理)(CTM-030) (Determination of Nitrogen Oxides, Carbon Monoxide, and Oxygen Emissions from Natural Gas-Fired Engines, Boilers and Process Heaters Using Portable Analyzers.)，方法适用于燃烧天

然气的排放源；方法034（电化学测量原理）（CTM-034）（Determination of Oxygen, Carbon Monoxide and Oxides of Nitrogen from Stationary Sources For Periodic Monitoring (Portable Electrochemical Analyzer Procedure)），方法适用于燃烧天然气、丙烷、丁烷和燃料油的排放源；和预备方法005（光学测量原理）Preliminary Method 005- Determination of Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources（Ultraviolet Instrumental Analyzer Procedure），在以上方法中分别给出了便携式多气体光学仪器和电化学仪器的技术指标要求。

④英国环境局2005年发布《便携式排放监测系统性能标准》（Performance Standard for Portable Emission Monitoring Systems）第1版，2008年发布了第2版，2009年9月发布了第3版，2010年1月发布了3.1版，不断地修订标准，使之适应监测污染物的需要。

⑤德国发布的监测 SO₂ 和 NO_x 的参比方法 DIN EN 14791《固定源排放-二氧化硫质量浓度的测量-参比方法》；德文版 EN14791:2005（Stationary source emissions-Determination of mass concentration of sulphur dioxide - Reference method; German version EN 14791:2005）；DIN EN 14792《固定源排放-氮氧化物质量浓度的测量-参比方法：化学发光》；德文版 EN14792:2005[Stationary source emissions-Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO<(Index)x>)-Reference method: Chemiluminescence; German version EN 14792:2005]。

⑥日本发布的工业标准，《烟道气体中二氧化硫的自动测量系统和分析仪》（Automated Measuring Systems and Analyzer for Sulfur Oxides in Flue Gas, JIS B7981-2002）以及烟道气体中氮氧化物的自动测量系统和分析仪（Automated Measuring Systems and Analyzer for Nitrogen Oxides in Flue Gas, JIS B7982-2002）明确规定了仪器的性能技术指标。

⑦国际化标准组织发布监测 SO₂ 和 NO_x 自动监测方法的性能技术指标标准（Stationary source emissions-determination of the mass concentration of sulfur dioxide-performance characteristics of automated measuring methods, ISO7935）和（Stationary source emissions-determination of the mass concentration of nitrogen oxides -performance characteristics of automated measuring methods, ISO10849）。

⑧欧盟发布监测 SO₂ 和 NO_x 的参比方法，EN 14791：2005 固定源排放-二氧化硫质量浓度的测量-参比方法（Stationary source emissions - Determination of mass concentration of sulphur dioxide - Reference method）和 EN 14792：2005 固定源排放-氮氧化物质量浓度的测量-参比方法：化学发光（Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x) -Reference method: Chemiluminescence）。

表 5 国内外便携式污染源监测仪技术指标

| 项目 | | 性能技术指标 | | | | | | | | | | | |
|------------|-------------|---|----------------|---------------------------------------|--|------------------|---------------------|----------------------|----------------|------------------|---|--|---------------------|
| | | 美国 EPA | | | | | | | 英国 环境局 | ISO | 技术监督局 | 原环境保护部 | |
| | | 40CFR 60 附 A (紫 外、非分 散红外、 紫外荧 光、化学 发光等) | ASTM D6522 | OTM13 (化学发 光) | CTM-22 (电化学) | CTM-30 (电化学) | CTM-34 (电化 学) | 预备方 法 005 (紫外) | | | JJG968-2002 JJF1362-2012 | HJ/T46-1999 | HJ 629- 2011 |
| 检出限 | <2% | 分辨率 (1ppm) | ≤1.0% F.S. | — | ≤2% | ≤2%或 1ppm | ≤2% | <5.0% (零点重复 性) | — | — | — | 3mg/m ³ | |
| 零点漂移 | ≤±3.0% | — | ≤± 2.0%F.S. | ≤±3.0% F.S. | — | — | ≤± 3.0% | <±3.0% (1h) | ≤± 2.0%F.S. | — | ≤±0.5% F.S. | — | |
| 量程漂移 | ≤±3.0% | — | ≤±2.0% | ≤±3.0% F.S. (<100ppm 时 5ppm) | — | — | ≤± 3.0% | <±3.0% (1h) | ≤± 2.0%F.S. | ≤±5.0% (1h) | ≤±2.0% F.S. | — | |
| 量程点重复 性 | — | — | — | — | — | ≤±3.0% 或 1ppm | — | <5.0% | — | ≤2.0% | ≤2.0% | — | |
| 响应时间 | — | — | ≤120s | — | — | — | — | <200s | ≤200s | 90s | 60s | — | |
| 线性误差 | — | — | ≤±2.0% | — | ≤±2.5% (NO) ≤±3.0% (NO ₂) | — | — | <±5.0% | ≤± 2.0%F.S. | ≤±5.0% (示值误差) | ≤ 20%F.S. ≤ 60%F.S. ≤ 100%F.S. | ≤± 3.0% ≤± 4.0% ≤± 5.0% | ±1% F.S. (精度) |
| 校准 误差 | 零 点 | ≤±2.0% | ≤±3.0% | — | ≤±2.0% F.S. | ≤±3.0% | ≤±3.0% 或 1ppm | ≤± 2.0% | — | — | — | — | — |
| | 量 程 点 | ≤±2.0% | ≤±5.0% | — | ≤±2.0% F.S. | ≤±5.0% | ≤±5.0% 或 1ppm | ≤± 2.0% | — | — | — | — | — |

| | | | | | | | | | | | | |
|--|--------------|-----------------------------|----------------|--------------------------|-------------------------|--------|--------|-----------------------------|----------------|----------------------------------|------------------------|--------------------|
| 系统偏差 | ≤±5.0% | — | — | ≤±5.0% F.S. | — | — | ≤±5.0% | — | — | — | — | — |
| 零点 | — | — | — | — | — | — | — | 线性误差< ±5.0% (5~40) °C | — | (低、中、高 浓度) 示值误差 | 在 5°C~40°C 范围 能正常工作 | — |
| 量程点 | — | — | — | — | — | — | — | 线性误差< ±5.0% (5~40) °C | — | ≤±5.0% (5~40) ± 2°C | 在 5°C~40°C 范围 能正常工作 | — |
| 电源电压 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 线性误差≤ ±5.0% (220V±22V) | — | — |
| 干扰响应 | 总响应 ≤2.5% | ≤±5.0% 的测定烟 气平均浓 度 | ≤± 2.0%F.S. | ≤±2.0% F.S. 或 5ppm | ≤±5.0% 的测定烟气 平均浓度 | ≤±5.0% | — | <±5.0% | ≤± 2.0%F.S. | — | — | ≤± 2.0% F.S. |
| 注：F.S.表示满量程，除响应时间外其余技术指标用量程的百分比表示，我国的线性误差是相对于测定校准气体的比值；U.S.EPA/ETV 认证温度的影响时，控制温度为 7°C±3°C、20°C±3°C 和 40°C±3°C。 | | | | | | | | | | | | |

3.2 国内相关分析方法研究

根据现有的国家标准监测方法，非甲烷总烃主要通过现场采集样品，采集样品时间多为瞬时或 24h，然后送回实验室采用气相色谱法(GC)测定，整个过程耗时较长，无法满足监测代表性和时效性的要求。迫切要求把 VOCs 便携监测的新技术应用于环境空气中挥发性有机物监测，实现快速、定量监测。

表 6 我国甲烷/非甲烷总烃标准主要监测方法

| 项目 | 监测方法 | 进样方式 | 检测器 | 色谱柱 | 检出限（非甲烷总烃） |
|-----------|--------------------------------------|--------|-----|----------|------------------------------|
| 甲烷、总烃和非甲烷 | 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） | 气体进样 | FID | 填充柱/毛细管柱 | 0.07 mg/m ³ （以碳计） |
| 甲烷、总烃和非甲烷 | 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） | 气体直接进样 | FID | 填充柱/毛细管柱 | 0.07 mg/m ³ （以碳计） |

国内已有监测规范中，《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）、《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）与总烃和非甲烷总烃分析密切相关。《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）适用固定污染源有组织排放和无组织排放的非甲烷总烃测定，用双柱双氢火焰离子化检测器（FID）气相色谱仪，注射器直接进样，分别测定样品中的总烃和甲烷含量，以两者之差得非甲烷总烃含量。同时以除烃空气求氧的空白值，以扣除总烃色谱峰中的氧峰干扰。当进样量为 1.0 ml，非甲烷总烃检出限为 0.07 mg/m³。

《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）使用全玻璃注射器采样、使用注射器或者阀进样，检测器为氢火焰离子化检测器（FID），分析结果以甲烷计。

《空气和废气监测分析方法》（国家环境保护总局第四版）6.1.5 “总烃和非甲烷烃”中规定了 3 种方法。方法一（6.1.5.1）：使用净化空气求出空白值，从总烃峰中扣除，以消除氧的干扰；方法二（6.1.5.2）：以氮气为底气的标准气体中加入纯氧，使标准气与样品气包括相同的氧峰，可以消除氧峰的干扰；方法三（6.1.5.3）：使用 TDX-01 吸附采样管，非甲烷烃被吸附，在 240℃加热解析，导入气相色谱仪，用火焰离子化检测器（FID）测定。方法一和方法二的检出限为 0.2 ng（以甲烷计，仪器噪声的 2 倍，进样量 1 mL），方法三最低检出浓度为 0.02 mg/m³，以正戊烷计。

便携仪器监测标准方面，我国目前主要有《定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件》

《HJ48-1999》，以及《便携式二氧化硫和氮氧化物紫外吸收法测量仪器技术要求》(送审稿)，其中《便携式二氧化硫和氮氧化物紫外吸收法测量仪器技术要求》针对污染源便携式仪器设置的技术指标如下：

表 7 紫外吸收法便携式多气体测量仪实验室检测项目

| 检测项目 | 技术要求 | |
|----------|-----------------|----------|
| 二氧化硫监测单元 | 最低检出限 | ≤1% F.S. |
| | 响应时间（上升时间和下降时间） | ≤120 s |
| | 重复性 | ≤2% |
| | 示值误差 | ±2%F.S. |
| | 1h 零点漂移和量程漂移 | ±2%F.S. |
| | 环境温度变化的影响 | ±5%F.S. |
| | 供电电压变化的影响 | ±2%F.S. |
| | 干扰成分的影响 | ±5% F.S. |
| | 平行性 | ≤5% |
| 氮氧化物监测单元 | 最低检出限 | ≤1% F.S. |
| | 响应时间（上升时间和下降时间） | ≤120 s |
| | 重复性 | ≤2% |
| | 示值误差 | ±2%F.S. |
| | 1h 零点漂移和量程漂移 | ±2%F.S. |
| | 环境温度变化的影响 | ±5%F.S. |
| | 供电电压变化的影响 | ±2%F.S. |
| | 干扰成分的影响 | ±5% F.S. |
| | 平行性 | ≤5% |
| 含氧量监测单元 | 响应时间（上升时间和下降时间） | ≤120 s |
| | 重复性 | ≤2% |
| | 示值误差 | ±2%F.S. |
| | 1h 零点漂移和量程漂移 | ±2%F.S. |
| | 环境温度变化的影响 | ±5%F.S. |
| | 供电电压变化的影响 | ±2%F.S. |
| | 平行性 | ≤5% |

表 8 紫外吸收法便携式多气体测量仪现场检测项目

| 检测项目 | 技术要求 |
|----------|--|
| 二氧化硫监测单元 | 排放浓度均值： ≥250μmol/mol (715mg/m ³) 时，相对准确度≤15% ≥50μmol/mol (143mg/m ³) ~ <250μmol/mol (715mg/m ³) 时， 绝对误差≤20μmol/mol (57mg/m ³) ≥20μmol/mol (57mg/m ³) ~ <50μmol/mol (143mg/m ³) 时， 绝对误差≤15μmol/mol (43mg/m ³) <20μmol/mol (57mg/m ³) 时，绝对误差≤5μmol/mol (14 mg/m ³) |

| | | |
|--------------|-----|---|
| 氮氧化物 监测单元 | 准确度 | 排放浓度均值： $\geq 250 \mu\text{mol/mol}$ (513mg/m^3) 时，相对准确度 $\leq 15\%$ $\geq 50 \mu\text{mol/mol}$ (103mg/m^3) $\sim < 250 \mu\text{mol/mol}$ (513mg/m^3) 时， 绝对误差 $\leq 20 \mu\text{mol/mol}$ (41mg/m^3) $\geq 20 \mu\text{mol/mol}$ (41mg/m^3) $\sim < 50 \mu\text{mol/mol}$ (103mg/m^3) 时， 绝对误差 $\leq 15 \mu\text{mol/mol}$ (31mg/m^3) $< 20 \mu\text{mol/mol}$ (41mg/m^3) 时，绝对误差 $\leq 5 \mu\text{mol/mol}$ (10mg/m^3) |
| 含氧量监测单元 | 准确度 | 相对准确度 $\leq 15\%$ |
| 湿度监测单元 | 准确度 | 烟气湿度平均值： $> 5.0\%$ 时，相对误差为 $\pm 25\%$ $\leq 5.0\%$ 时，绝对误差为 $\pm 1.5\%$ |

3.3 国内外仪器现状

目前非甲烷总烃的主要检测方法是实验室气相色谱法，色谱技术在准确定性定量测量方面具有技术优势。但由于需要将现场的样品采集到实验室再进行测量分析，分析监测具有明显的滞后性；在样品的取样、运输与储存的过程中发生的样品失真会使监测结果出现偏差。而要实现对环境空气或固定污染源废气排放的实现真正的污染防治，需要实时了解 VOCs 的排放浓度和排放量，能够实现对污染源特别是重点污染源进行减排核算。另外在环境执法检查检测和应急监测中，需要在现场能马上获取污染的数据和测量结果，以便及时采取相应控制措施，就需要便携仪器能实现快速测量，而实验室检测都无法满足这些要求。因此对 VOCs 便携式设备的性能质量检测提出了很高的要求。

主要产品性能如下：

表 9 市场上便携式非甲烷总烃监测仪器产品

| 序号 | 应用领域 | 原理 | 国别 | 仪器厂商 |
|----|-------|--------|------|-----------|
| 1 | 环境空气 | 催化-FID | 中国 | 普立泰科 |
| 2 | | | 英国 | signal |
| 3 | | GC-FID | 中国台湾 | 总翔 |
| 4 | 固定污染源 | 催化-FID | 中国 | 普立泰科 |
| 5 | | | 英国 | signal |
| 6 | | | 意大利 | Pollution |
| 7 | | | 中国 | 聚光 |
| 8 | | | 中国 | 博赛德 |
| 9 | | | 日本 | Horiba |
| 10 | | GC-FID | 中国 | 雪迪龙 |
| 11 | | | 中国台湾 | 总翔 |
| 12 | | | 中国 | 万维 |

3.4 本方法和国内外方法关系

本次标准制定过程中综合参考了国内外标准要求 and 仪器技术现状,对于非甲烷总烃的监测工作中,现阶段的便携监测仪器几乎没有对外发布的成文的便携仪相关标准。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式,结合验证试验开始标准制修订工作。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

在符合我国有关法律和法规的基础上,结合我国现有的技术和工艺水平以及环境监测需求制定本标准,不但考虑标准的先进性,而且还考虑标准的可操作性以及标准的前瞻性。仪器的技术指标和性能要求与我国现有的技术和工艺水平相适应;具备检测仪器技术指标的手段和可操作性,满足环境管理和监测工作的需求;同时参考美国、欧盟、日本的相关标准以及国内现有的污染源监测相关标准,制定本标准。本标准制定的基本原则是:

- a) 仪器的指标满足相关环保标准和环保管理工作的需求;
- b) 各项指标的检测方法准确可靠,具有可行性,并能够通过检测方法的检测如实的反应仪器各项指标;
- c) 各项指标具有普遍适用性,功能完整性,适于以不同结构特点的仪器,易于推广使用;
- d) 标准制定本着科学性、先进性和可操作性的原则,推动仪器技术水平提高。

4.2 标准制修订的适用范围和主要技术内容

本标准的适用范围规定为:本标准规定了环境空气和固定污染源便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪的技术要求、性能指标和检测方法。

本标准适用于环境空气和固定污染源便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪的设计、生产和检测。

4.3 标准制修订的技术路线

4.3.1 标准制定工作程序

标准制修订应严格遵守《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)的工作程序,工作程序见图1。

4.3.2 标准基本结构

由于我国便携式 VOCs 监测仪器原理较多,且各自有不同特点及应用范围,本标准拟针

对便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪。性能指标要求参照国内外相关技术标准的要求，结合国内外仪器的技术水平和监测需要，并通过标准验证试验数据来最终确定。

性能指标计划包括：1、由于我国便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测几乎没有相关的标准方法，因此标准计划列举方法性能指标，主要包括检出限、精密度、准确度、加标回收率；2、仪器性能指标，包括温度干扰、电压干扰、进样流量影响、振动干扰等，并根据不同原理仪器特点增加针对性的仪器性能指标。

4.3.3 研究内容技术路线

标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等的修订遵循《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565）的有关规定。有关便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪的技术要求是在对国内外相关的标准、设备生产企业的企业标准、技术特点，以及用户意见与需求，征求仪器厂商代表意见等的充分调研、分析的基础上制定。其相应技术要求的检测方法是通过对已经广泛应用的仪器和具有应用前景的仪器进行试验验证的基础上修订。具体的技术要素与依据如下：

a) 适用范围

在查阅国内便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪技术资料，调查了解用户使用情况 and 环境监测部门需求，以及研究比较国内外相关标准的基础上，确定的适用范围。

b) 系统组成

系统组成根据目前的仪器现状和监测需要，对各组成单元进行规范定义。

c) 技术要求及性能指标

收集国内外系统厂家说明书或技术资料，并依据国内外相关标准，制定便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪技术要求。

d) 检测方法

性能指标的验证需要相应的检测方法。检测方法通过调研参考国内和国外相关检测方法先确定，然后通过等多家仪器的验证实验，检验方法的可操作性。

4.3.4 技术路线图

本项标准修订编制的技术路线图见图 2。

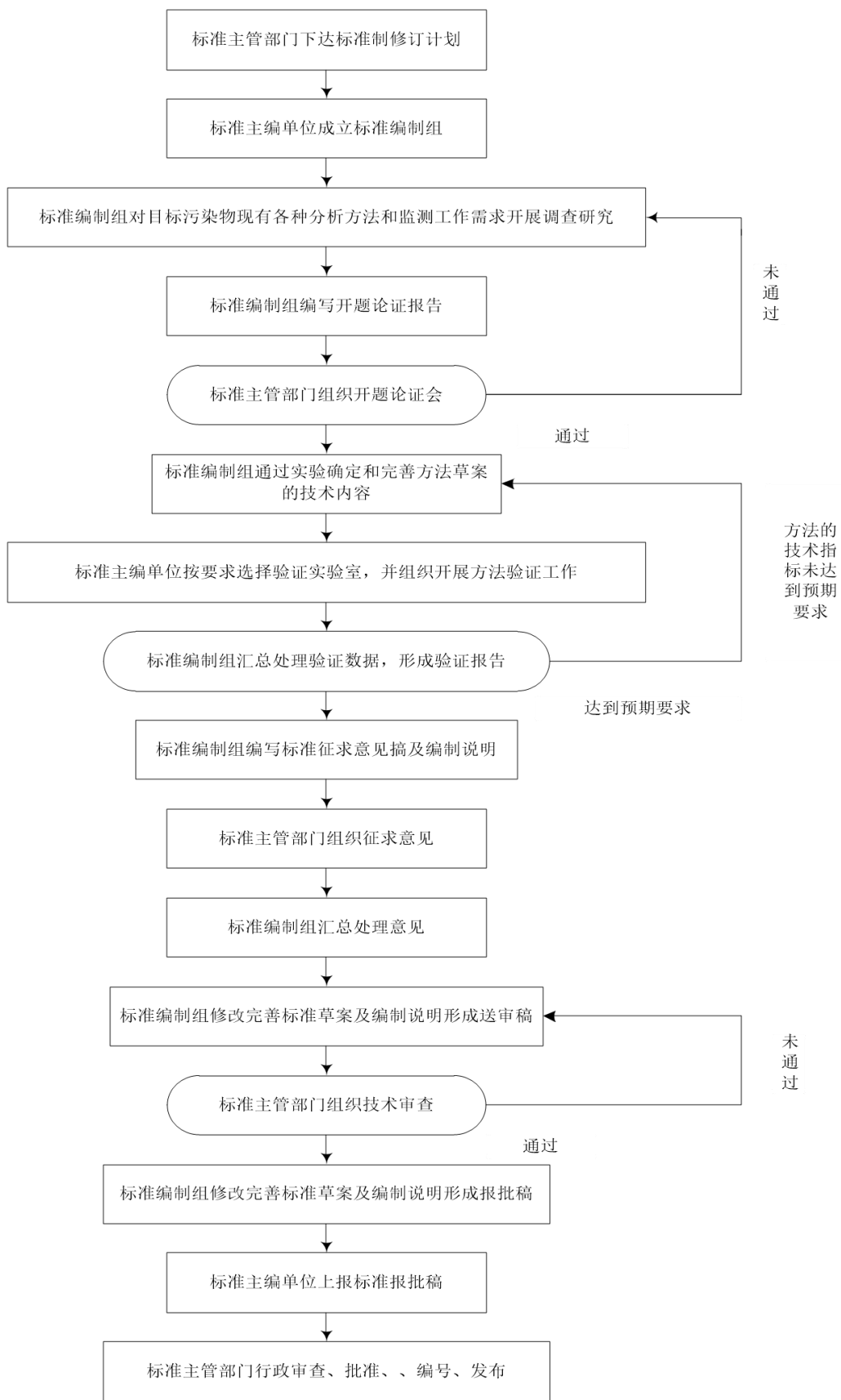


图 1 标准制定工作程序

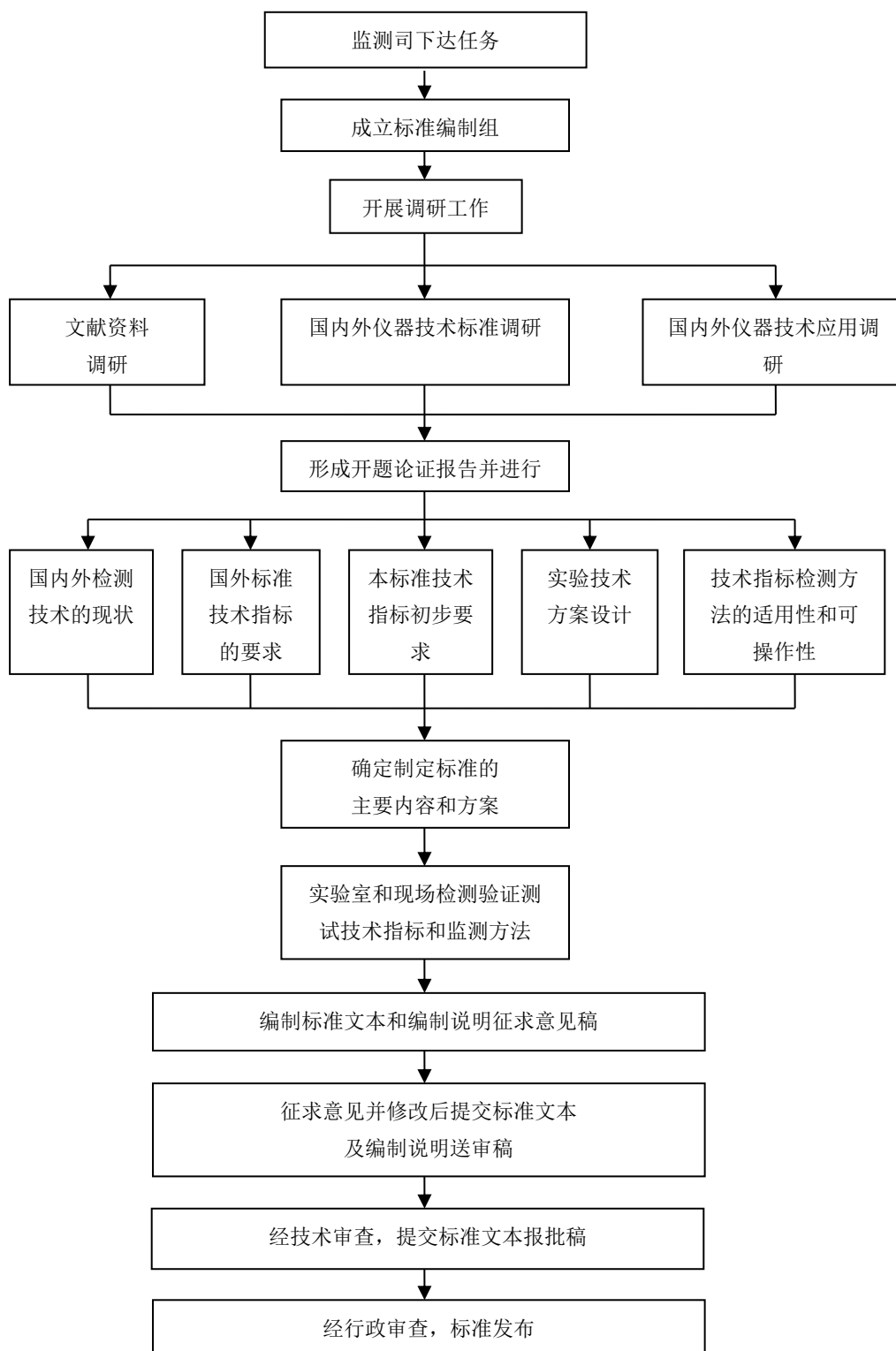


图 2 标准修订编制技术路线

5 方法研究报告

5.1 适用范围

本标准适用于环境空气和固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的监测，按照仪器的应用范围和使用量程分为 I 型仪器和 II 型仪器，其中 I 型仪器的检测范围最大不超过 20 mg/m³（非甲烷总烃，以碳计），主要用于环境空气的监测。II 型仪器的检测范围最大不超过 200 mg/m³（非甲烷总烃，以碳计），主要用于固定污染源的监测。由于现有仪器均为通过测试甲烷来间接测定非甲烷总烃，故标准名称按实际情况进行了调整。

5.2 规范性引用文件

本标准共引用 3 项标准：《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157）、《外壳防护等级（IP 代码）》（GB/T 4208）和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168），按在标准中出现的顺序列举。

5.3 术语和定义

本标准共列举了 9 项术语和定义，总烃和非甲烷总烃的定义同《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），一些针对性的性能指标如仪器检出限、干扰组分、平行性等也作了定义，检出限定义同 HJ168，干扰组分、平行性等术语除平行性要求由三套同型号仪器变为两套同型号仪器外，其他和与 HJ 76 保持一致。

5.4 系统的组成与结构

仪器组成与结构参考了《便携式二氧化硫和氮氧化物紫外吸收法测量仪器技术要求》（送审稿），并结合专家意见进行完善。

5.5 技术要求

技术要求参考了 HJ75-2017、HJ76-2017 及《便携式二氧化硫和氮氧化物紫外吸收法测量仪器技术要求》（送审稿），结合非甲烷总烃监测实际进行要求，并结合专家意见进行完善。

5.6 检测技术要求及检测方法

5.6.1 检测量程说明

I 型仪器的检测范围最大不超过 20 mg/m³（非甲烷总烃，以碳计），由于目前国内没有非甲烷总烃的空气质量标准，河北省出台地方标准《环境空气质量非甲烷总烃限值》（DB 13/1577-2012）规定非甲烷总烃的一级、二级标准限值（标准状态下小时均值）分别为 1.0 mg/m³、2.0mg/m³，分别对应于《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）中的一类区和二类区。II 型仪器的认证测量范围最大不超过 200 mg/m³（非甲烷总烃，以碳计），目前国内污染源排放标准中非甲烷总烃最大不超过 100mg/m³，仪器测量范围至少应满足排放标准的

2-3 倍。

5.6.2 检测技术指标

表 10 气态污染物检测技术要求

| 检测项目 | | 技术要求 | | | | 检测方法 |
|--------|--------------|----------------------------------|--------------|---------------------------------|-----------|----------|
| | | I 型仪器 | | II 型仪器 | | |
| 方法性能指标 | 仪器检出限 | $\leq 0.07 \text{ mg/m}^3$ (以碳计) | | $\leq 0.5 \text{ mg/m}^3$ (以碳计) | | 见 7.3.1 |
| | 样品空白 | < 检出限 | | < 检出限 | | 见 7.3.2 |
| | 定量测量重复性 | $\leq 2.0\%$ (甲烷) | | $\leq 2.0\%$ (甲烷) | | 见 7.3.3 |
| | 线性误差 | 不超过 $\pm 2.0\%$ F.S. (甲烷) | | 不超过 $\pm 2.0\%$ F.S. (甲烷) | | 见 7.3.4 |
| | 加标回收率 | 80%~120%. | | 80%~120%. | | 见 7.3.5 |
| 仪器性能指标 | 仪器分析周期 | $\leq 2\text{min}$ | | $\leq 2\text{min}$ | | 见 7.3.6 |
| | 环境温度变化的影响 | 不超过 $\pm 5.0\%$ F.S. | | 不超过 $\pm 5.0\%$ F.S. | | 见 7.3.7 |
| | 进样流量变化的影响 | / | | 不超过 $\pm 2.0\%$ F.S. | | 见 7.3.8 |
| | 供电电压变化的影响 | 不超过 $\pm 2.0\%$ F.S. | | 不超过 $\pm 2.0\%$ F.S. | | 见 7.3.9 |
| | 振动的影响 | / | | 不超过 $\pm 2.0\%$ F.S. | | 见 7.3.10 |
| | 干扰成分的影响 (氧) | 不超过 $\pm 5.0\%$ F.S. | | 不超过 $\pm 5.0\%$ F.S. | | 见 7.3.11 |
| | 响应因子 | 甲烷 | 0.9~1.2 | 甲烷 | 0.9~1.2 | 见 7.3.12 |
| | | 脂肪烃 | 0.8~1.2 | 脂肪烃 | 0.8~1.2 | |
| | | 芳香烃 | 0.8~1.2 | 芳香烃 | 0.8~1.2 | |
| | | 二氯甲烷 | 0.75~1.15 | 二氯甲烷 | 0.75~1.15 | |
| 平行性 | $\leq 5.0\%$ | | $\leq 5.0\%$ | | 见 7.3.13 | |
| 转换效率 | $\geq 95\%$ | | $\geq 95\%$ | | 见 7.3.14 | |

(1) 仪器检出限

检出限是衡量一个分析方法及测试仪器灵敏度的重要指标。通常定义为某特定方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度。HJ168-2010 的方法为配置一份浓度接近于空白值的标准气，测量 7 次，得到平均信号，求出测量信号的标准偏差。环境保护标准《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)《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) 中规定非甲烷总烃检出限均为 0.07 mg/m^3 (以碳计)。对于环境空气，此检出限要求是比较合适的，但对于污染源来说，目前排放限值要求最严的为 10 mg/m^3 ，检出限按照 0.07 mg/m^3 要求过于严格，因此适度放宽至 0.5 mg/m^3 。

I 型仪器选取三个型号仪器进行验证，结果如下：

表 11 I 型仪器检出限

| | | | |
|-------------------------|----------|------|-------|
| 仪器生产商 | 1 | 2 | 3 |
| 检出限(mg/m ³) | 0.000015 | 0.11 | 0.016 |

II 型仪器选取八个型号仪器进行验证，结果如下：

表 12 II 型仪器检出限

| | | | | | | | | |
|-------------------------|---------|----------|-------|---------|------|------|------|------|
| 仪器生产商 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 检出限(mg/m ³) | 0.00003 | 0.000054 | 0.048 | 0.00038 | 0.31 | 0.24 | 0.77 | 0.35 |

实验结果表明，市场上常见仪器的检出限指标差别较大，标准要求满足绝大多数仪器性能。

(2) 样品空白

样品空白主要衡量监测行为是否受到污染或监测仪器系统波动是否过大，HJ604 和 HJ38 均要求运输空白值小于检出限，对于便携仪来说，一般不存在样品运输的情况，但需要衡量仪器对于本身波动或本底的控制水平。

I 型仪器选取三个型号仪器进行验证，结果如下：

表 13 I 型仪器空白

| | | | |
|-------|------|------|------|
| 仪器生产商 | 1 | 2 | 3 |
| 样品空白 | <检出限 | <检出限 | <检出限 |

II 型仪器选取八个型号仪器进行验证，结果如下：

表 14 II 型仪器空白

| | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 仪器生产商 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 样品空白 | <检出限 | <检出限 | <检出限 | <检出限 | <检出限 | <检出限 | <检出限 | <检出限 |

验证结果表明，仪器均满足此项指标要求，但个别仪器空白较大。

(3) 定量测量重复性

重复性指在相同测量条件下，对同一被测量参数进行连续多次测量所得结果之间的一致性。重复性用相对标准偏差表示。重复性检测条件包括相同的测量环境，相同的测量仪器及在相同的条件下使用，相同的位置及在短时间内的重复。总言之，就是在尽量相同的条件下，包括程序、人员、仪器、环境等，以及尽量短的时间间隔内完成重复测量任务。从数理统计和数据处理的角度来看，在这段时间内测量应处于统计控制状态，即符合统计规律的随机状态。重复观测中的变动性，正是由于各种影响量不能完全保持恒定而引起的。指标值参考 HJ76-2017，并参考 HJ38-2017，设定为 2.0%（甲烷）。

I 型仪器选取三个型号仪器进行验证，结果如下：

表 15 I 型仪器定量重复性

| | | | |
|----------|-------|-----|-----|
| 制造商 | 1 | 2 | 3 |
| 定量重复性(%) | 0.269 | 2.5 | 0.2 |

II 型仪器选取九个型号仪器进行验证，结果如下：

表 16 II 型仪器定量重复性

| | | | | | | | | | |
|----------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|
| 制造商 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 定量重复性(%) | 0.08 | 1.34 | 0.34 | 1.2 | 0.3 | 0.09 | 0.53 | 3.72 | 1.69 |

验证试验表明，绝大多数仪器满足此项指标要求。

(4) 线性误差

线性误差是判断仪器在量程范围内准确与否的重要指标。美国 EPA 国家标准《Performance Specification 8A -- Specifications and Test Procedures for Total Hydrocarbon Continuous Monitoring Systems in Stationary Sources》中规定非甲烷总烃的线性误差不超过量程的±5%。我国 HJ76-2017 规定的线性误差不超过量程的 2.0%。

I 型仪器选取三个型号仪器进行验证，结果如下：

表 17 I 型仪器线性误差

| | | | |
|---------|------|---|-----|
| 线性误差(%) | 1 | 2 | 3 |
| | 1.05 | 1 | 0.4 |

II 型仪器选取九个型号仪器进行验证，结果如下：

表 18 II 型仪器线性误差

| | | | | | | | | | |
|---------|------|-------|---|---|------|-----|-------|------|-------|
| 线性误差(%) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| | 0.15 | -0.55 | 2 | 1 | 0.34 | 0.3 | -0.35 | 0.81 | -1.12 |

综合考虑国内外标准及验证实验结果，确定线性误差指标为不超过 2.0%满量程。

(5) 加标回收率

加标回收率是衡量仪器测量实际样品准确度的重要指标，实验室常用的加标回收率要求加标回收率根据方法不同通常要求为 90-110%、80-120%或者 70-130%之间，但 HJ38 和 HJ604 都未涉及加标回收率要求。

I 型仪器选取三个型号仪器进行验证，结果如下：

表 19 I 型仪器加标回收率

| | | | |
|----------|-----|----|-------|
| 加标回收率(%) | 1 | 2 | 3 |
| | 105 | 94 | 100.4 |

II型仪器选取5个型号仪器进行验证，结果如下：

表 20 II型仪器加标回收率

| | | | | | |
|-----------|-----|------|-------|------|-------|
| 加标回收率 (%) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | 105 | 94.4 | 101.3 | 97.8 | 101.2 |

从验证试验结果来看，所有仪器的加标回收率都在 90%-110%之间，考虑到加标回收率作为检测指标在我国较少，因此指标要求适度放宽到 80%-120%。

(6) 仪器分析周期

仪器分析周期指仪器连续运行时给出两组相邻测量结果之间的时间间隔。美国 EPA 国家标准《Performance Specification 8A -- Specifications and Test Procedures for Total Hydrocarbon Continuous Monitoring Systems in Stationary Sources》中规定总碳氢连续监测系统分析周期为 ≤ 2 min；欧盟标准《EN12619：1999 - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases Continuous flame ionization detector method》中规定 FID 在线监测系统的分析周期 ≤ 1 min。本标准要求为 ≤ 2 min。

I型仪器选取三个型号仪器进行验证，结果如下：

表 21 I型仪器分析周期

| | | | |
|-----------|----|-----|---|
| 制造商 | 1 | 2 | 3 |
| 仪器分析周期(s) | 60 | 120 | 3 |

II型仪器选取9个型号仪器进行验证，结果如下：

表 22 II型仪器分析周期

| | | | | | | | | | |
|-----------|----|----|-----|-----|----|---|-----|-----|-----|
| 制造商 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 仪器分析周期(s) | 60 | 18 | 120 | 120 | 60 | 3 | 143 | 120 | 102 |

(7) 环境温度变化的影响

理论上来说，仪器所处环境温度的变化将直接影响分析仪的测量结果。如果温度大大超过正常状态，检测器的输出阻抗下降，导致仪器不能正常工作。很多分析仪通过软硬件的温度补偿处理，使得分析仪的温度适应性变宽。为保证仪器监测的有效性，控制分析仪的温度影响性能在一定的范围内是很有必要的。

实验室检温度影响检测在恒温室内进行，包括零点温度影响和量程点温度影响。《分析仪器环境试验方法》(GB/T 11606-2007)中对仪器按照使用条件和运输流通条件分为以下4个基本组别。

I组：环境温度和湿度控制在规定的范围内，通常指具有空调设备的可控环境。本组适用于精密仪器；

II 组: 仅将环境温度控制在规定的范围内, 通常指具有一般保温供暖及通风的室内环境。
本组适用于实验室仪器;

III 组: 环境温度和湿度都不受控制, 通常指无保温供暖及通风的室内环境。本组适用于工业过程仪器;

IV 组: 环境温度和湿度都不受控制的较恶劣环境, 通常指有遮蔽或无遮蔽的室外环境。
本组适用于室外使用环境。

根据对仪器的分类方法, 本仪器属于第 IV 组。同时考虑便携仪器实际适用的室外环境温度条件, 对仪器的温度试验变化范围设置为 5℃~40℃。试验时在恒温室中进行, 除温度外, 其余工作条件均应保持在参比工作条件下。各温度处标气测量值与 20℃处系统稳定值的偏差, 然后计算所选量程的相对偏差, 为该温度处温度影响。

此指标要求参照仪器实验室验证测试结果和英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous, particulates and flow-rate monitoring systems, UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.14 产品认证指标要求, 设置为不超过±5.0% F.S.。

I 型仪器选取三个型号仪器进行验证, 结果如下:

表 23 I 型仪器环境温度影响

| 制造商 | | 1 | 2 | 3 |
|--------|---------|--------|------|-------|
| 环境温度影响 | 高温影响(%) | 1.075 | 1.75 | 0.14 |
| | 低温影响(%) | -1.175 | 2.5 | -0.16 |

II 型仪器选取 7 个型号仪器进行验证, 结果如下:

表 24 II 型仪器环境温度影响

| 制造商 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------|---------|-------|------|---------|--------|------|-------|-------|
| 环境温度影响 | 高温影响(%) | -1.34 | 0.41 | 0.03125 | -0.4 | 0.24 | -0.01 | -2.87 |
| | 低温影响(%) | 0.63 | 0.06 | -0.125 | -0.075 | 0.24 | 0 | 1.06 |

验证仪器均符合此要求。

(8) 进样流量变化的影响

通过标准编制单位质检室气体分析仪实验室验证检测和多年现场检测统计情况, 进样流量变化对标气测量值会有影响, 为提高系统的性能, 增加了对非甲烷总烃监测设备实验室进样流量变化影响检测。

此指标要求参照实验室验证测试结果和英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous, particulates and flow-rate monitoring systems, UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.16 CEMS 产品认证指标要求设

置为不超过±2.0% F.S.（仅对Ⅱ型仪器）。

Ⅱ型仪器选取 7 个型号仪器进行验证，结果如下：

表 25 Ⅱ型仪器流量影响

| 制造商 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------|-------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 进样流量影响 | 流量+10%影响(%) | 0.87 | 0.125 | 1 | 0.305 | -0.25 | -2.92 | -0.61 |
| | 流量-10%影响(%) | -0.38 | 0.1875 | -0.75 | 0.495 | -0.3 | -3.3 | -0.93 |

验证试验表明，绝大多数仪器满足此项要求。

(9) 供电电压变化的影响

便携仪器在现场使用时，一般使用临时供电电源或简易现场电源，现场的供电电压往往波动较大，因此，针对仪器使用时供电电压变化造成的测量影响进行测试是非常必要的。

英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous, particulates and flow-rate monitoring systems, UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.17 检测仪器在标称电压的-10%到+10%的范围内变化时，系统受电压变化的影响。

本标准针对我国具体情况规定测试电压分别为 198VAC 与 242VAC，检测电压高于和低于 220V 电压时的各次电压影响。

此指标要求参照英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous, particulates and flow-rate monitoring systems, UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.16 产品认证指标要求为不超过±2.0% F.S.。

I 型仪器选取三个型号仪器进行验证，结果如下：

表 26 I 型仪器电压变化影响

| 制造商 | | 1 | 2 | 3 |
|------|-------------|------|-----|-------|
| 电压影响 | 电压+10%影响(%) | 0.55 | 0.5 | -0.05 |
| | 电压-10%影响(%) | 0.2 | 1.5 | 0 |

Ⅱ型仪器选取 6 个型号仪器进行验证，结果如下：

表 27 Ⅱ型仪器电压变化

| 制造商 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------|-------------|------|-------|---------|-----|------|-------|
| 电压影响 | 电压+10%影响(%) | 0 | 0.36 | -0.3125 | 0.5 | 0.06 | -0.05 |
| | 电压-10%影响(%) | 0.01 | -2.52 | -0.1875 | 1 | 0 | 0.55 |

验证试验表明，绝大多数仪器符合此项要求。

(10) 振动的影响

振动可能使系统元件结构松动，内部部件产生相对位移。本检测用来确定系统对在现场使用中可能经受到的主要振动的适应性和结构完好性。

根据 GB/T 11606-2007 环境条件分组，便携仪器属于安装在环境温度和湿度都不受控制的第 II 组室内或第 IV 组室外的仪器或系统，振动试验的检测方法参照了《电工电子产品环境试验设备基本参数检验方法振动（正弦）试验用电动振动台》（GB/T 5170.14-2009）对实验台的要求，《电子测量仪器振动试验》（GB 6587.4-86）和《电子及电气元件试验方法低频振动试验》（GJB360.13-87）的检测。

此指标要求参照英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous , particulates and flow-rate monitoring systems , UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中产品认证指标要求为不超过±2.0% F.S.（仅对 II 型仪器）。

II 型仪器选取 5 个型号仪器进行验证，结果如下：

表 28 II 型仪器振动影响

| 制造商 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------|------|------|--------|-----|---|
| 振动影响(%) | 0.76 | 0.66 | 0.0625 | 0.5 | 0 |

验证仪器均符合此项要求。

(11) 干扰成分的影响

样气中的背景气体往往比较复杂,包含其他对测量造成影响的干扰组分,干扰组分的浓度经常是不确定或随机变化的。样气处理系统通过物理或化学方法除去了部分干扰组分,减小了此影响,但并不能完全消除。为保证监测数据的质量,控制干扰的性能指标是很必要的。主要的干扰气体种类和浓度参照英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous , particulates and flow-rate monitoring systems , UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》Annex B 中表 B.1 和德国《Testing of automated measuring systems Test procedures for measuring systems of gaseous and particulate emissions, VDI 4203, Part 2 (2003)》Annex B 中表 B.1。干扰成分气体主要为氧气。

I 型仪器选取三个型号仪器进行验证，结果如下：

表 29 I 型仪器干扰成分影响

| 制造商 | 1 | 2 | 3 |
|------|-------|-----|------|
| 干扰影响 | -3.85 | 2.5 | -0.2 |

II 型仪器选取 5 个型号仪器进行验证，结果如下：

表 30 II 型仪器干扰成分影响

| | | | | | |
|------|------|------|------|-----|------|
| 制造商 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 干扰影响 | -2.5 | -0.5 | 0.77 | 0.1 | -3.7 |

(12) 响应因子

响应因子检测器对其它含碳化合物的相对于丙烷的无量纲系数（丙烷为 1）。

欧盟标准 EN 15267-3:2008-03 规定物质响应因子如下表所示：

表 31 欧盟响应因子要求

| 序号 | 物质 | 响应因子 |
|----|-------|-----------|
| 1 | 甲烷 | 0.9-1.2 |
| 2 | 脂肪烃 | 0.9-1.1 |
| 3 | 芳香烃 | 0.8-1.1 |
| 4 | 二氯甲烷 | 0.75-1.15 |
| 5 | 脂肪醇 | 0.7-1.1 |
| 6 | 酯类和酮类 | 0.7-1.0 |
| 7 | 有机酸 | 0.5-1.0 |

本标准针对我国具体情况，考虑到含氧有机物标准气体的稳定性较差，本标准规定如下：

表 32 本标准响应因子要求

| 序号 | 类型 | 响应因子范围 |
|----|------|-------------|
| 1 | 甲烷 | 0.9 -1.20 |
| 2 | 脂肪烃 | 0.80-1.20 |
| 3 | 芳香烃 | 0.80 - 1.20 |
| 4 | 二氯甲烷 | 0.75 - 1.15 |

I 型仪器选取三个型号仪器进行验证，结果如下：

表 33 I 型仪器响应因子

| | | | | |
|------|------|------|------|------|
| 制造商 | | 1 | 2 | 3 |
| 响应因子 | 甲烷 | 1 | 1.03 | 0.97 |
| | 脂肪烃 | 1.08 | 0.89 | 1.02 |
| | 芳香烃 | 0.91 | 0.98 | 1.12 |
| | 二氯甲烷 | 0.81 | 0.72 | 0.98 |

II 型仪器选取 6 个型号仪器进行验证，结果如下：

表 34 II 型仪器响应因子

| 制造商 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 响应因子 | 甲烷 | 1 | 0.99 | 1.03 | 0.99 | 1.008 | 1.01 |
| | 脂肪烃 | 1.06 | 0.81 | 0.86 | 1.01 | / | 2.4 |
| | 芳香烃 | 0.97 | 0.32 | 0.87 | 0.98 | 1.165 | 0.84 |
| | 二氯甲烷 | 0.84 | 1.94 | 0.73 | 1.04 | 1.398 | 0.81 |

根据验证试验，标准适度放宽了此项指标，以保证大多数仪器符合指标要求。

(13) 平行性

平行性是判断一个企业生产的同类仪器测量同一样品测量结果数据一致性的重要指标，从我国环境管理的角度而言，为便于同类系统间数据的可比性，确实有必要设置此平行性性能指标。根据我国目前现实的情况，在实验室安装两台（套）仪器以进行平行性性能指标检测。指标的检测方法和计算方法参照《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013），指标设置为≤5.0%。

I 型仪器选取三个型号仪器进行验证，结果如下：

表 35 I 型仪器平行性

| 制造商 | 1 | 2 | 3 |
|--------|------|-----|------|
| 平行性(%) | 0.44 | 3.8 | 0.49 |

II 型仪器选取 9 个型号仪器进行验证，结果如下：

表 36 II 型仪器平行性

| 制造商 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------|------|------|------|-----|---|-----|------|------|-----|
| 平行性(%) | 0.98 | 2.38 | 2.48 | 1.3 | 1 | 0.3 | 0.79 | 1.43 | 4.4 |

验证试验表明仪器均符合此项要求。

(14) 转化效率

对于催化转化原理非甲烷总烃测试仪来说，对甲烷、丙烷的催化转化效率是测量准确度的重要因素，因此需进行检测，指标要求参考 HJ76，设置为≥95%。

I 型仪器选取 2 个型号仪器进行验证，结果如下：

表 37 I 型仪器转化效率

| 制造商 | 1 | 2 |
|---------|------|------|
| 转化效率(%) | 97.3 | 97.1 |

II 型仪器选取 6 个型号仪器进行验证，结果如下：

表 38 II 型仪器转化效率

| 制造商 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------|-------|-------|------|--------|------|-------|
| 转化效率(%) | 99.67 | 98.45 | 99.5 | 137.77 | 97.5 | 98.42 |

实验仪器均符合此项要求。

综合验证试验结果，I型共有两个型号、II型共有5个型号仪器符合要求。

5.7 质量保证

质量保证是监测过程的全面质量管理，包含了保证环境监测数据准确可靠的全部活动和措施。标准修订增加实验室检测指标后，相应地修订质量保证内容。

实验室检测质量保证主要包括标准物质、检测方法、检测环境方面。

a. 标准物质

检测过程中使用的标准物质应是具有研究和生产能力的单位或机构生产，并经国家行政管理部门批准的有效产品。

b. 检测方法

选择和制定检测方法是确保检测工作科学、技术上有效、防止检测活动出现随意和因人而异的前提条件。实验室应优先使用国际、区域或国家标准发布的方法，并确保使用标准为最新有效版本。必要时，应采用附加细则对标准加以补充，以确保应用的一致性。

c. 检测环境

配备必要的设施和环境条件并对其实施有效的监控是保证检测结果技术上有效的先决条件之一。实验室应制定控制程序，对检测结果有影响的设施和环境条件均进行控制，并建立相应的环境监控和记录手段。

如相邻区域的相互干扰影响正常检测时，应采取有效的隔离措施，防止相互影响或交叉污染。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

由于本标准主要用于便携式总烃、甲烷和非甲烷监测仪器设备设计、生产以及检测等工作，因此验证工作由中国环境监测总站组织，分别通过仪器测试对方法进行方法验证。

参与验证的技术人员均为上述实验室具备便携式总烃、甲烷和非甲烷监测仪器设备检验资格证书的相关专家和检验技术人员。

本次标准制定验证的方案：首先，使用各类便携式甲烷/非甲烷总烃监测仪对照编制标准中针对仪器功能和使用等提出的具体要求进行试验和检查，提出编制标准方法的适用性；其次，使用各类监测仪按照编制标准的技术要求和检测方法中的每个性能指标逐一进行相关性测试，汇总分析测试结果并同编制标准中的技术指标要求进行比较评判，验证编制标准中各性能指标的科学性和合理性。

6.2 方法验证过程

(1) 方法验证的主要过程

本次编制标准的方法验证工作主要由验证实验室独立完成,验证过程中各实验室使用现有的检测仪器和相关装备,按照标准编制文本中要求的仪器技术指标和检测方法至少进行了3台(套)以上的仪器的验证测试,得到了大量的仪器测试基础数据,在此基础上大家共同协商和汇总,形成了“验证报告”。

(2) 标准编制验证数据的统计和汇总

I型仪器共验证技术指标12项,II型仪器共验证技术指标14项。综合验证试验结果,I型共有2个型号、II型共有5个型号仪器符合要求。

(3)《方法验证数据汇总报告》见方法验证报告。

7 标准实施建议

为切实加强本标准的实施,规范我国固定污染源便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪的技术要求,提高我国便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪的质量,促进便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪为环境管理服务,从管理角度,各生产厂商在使用便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪时应严格执行本标准,各级环保局在验收便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪时应严格执行本标准,总站应定期发布经适用性检测合格的企业名录并定期对进入合格名录的便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪进行抽检;从技术角度,生态环境部应加强本标准的宣贯,使各便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪生产和销售企业理解本标准并贯彻实施在其仪器的生产、研发及售后服务上。

8 与开题报告差异

根据开题报告专家意见,与国家环境保护标准名称方式相一致,并考虑到仪器实际,本标准由“便携式VOCs监测仪技术要求及检测方法”更改为三个子标准,分别为“环境空气和废气便携式VOCs监测仪技术要求及检测方法-甲烷/非甲烷总烃监测仪”、“环境空气和废气便携式VOCs监测仪技术要求及检测方法-气相色谱监测仪”、“环境空气和废气便携式VOCs监测仪技术要求及检测方法-傅里叶红外监测仪”。

根据征求意见稿技术审查会专家意见,将标准名称改为《环境空气和废气便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测仪技术要求及检测方法》。

9 参考文献

- [1] BIANCHI A P,VARNEY M S, PHILIPS J. Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry[J]. J. Chromatography A, 1991,542: 413-450.
- [2] BOVIN L,PIROTTE P,BERGER A. Gas Chromatography[C].Desty . Amsterdam Symposium.London :Buaerwroth.,1958,310-316.
- [3] EPA524.1.Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Packed Column GasChromatography/Mass Spectrometry.
- [4] EPA524.2.Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas

Chromatography/Mass Spectrometry - Revision 4.1.

- [5] EPA 502.1. Volatile Halogenated Organic Compounds in Water by Purge and Trap Gas Chromatography
- [6] EPA 502.2. Volatile Organic Compounds in Water by Purge and Trap Capillary Column Gas Chromatography with Photoionization and Electrolytic Conductivity Detectors in Series - Revision 2.1.
- [7] EPA 503.1. Volatile Aromatic and Unsaturated Organic Compounds in Water by Purge and Trap Gas Chromatography
- [8] EPA 504.1. 1,2-Dibromoethane (EDB) and 1,2-Dibromo-3-Chloropropane (DBCP) in Water by Microextraction and Gas Chromatography.
- [9] EPA 601. Purgeable Halocarbons (GC).
- [10] EPA 602. Purgeable Aromatics (GC).
- [11] EPA 624. Purgeable (GC/MS)
- [12] EPA 8260B. Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).
- [13] EPA 8261. Volatile Organic Compounds by vacuum distillation in combination with Gas Chromatography/Mass Spectrometry (VD/GC/MS).
- [14] ISO 15680-2003 Water quality — Gas chromatographic determination of a number of monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and several chlorinated compounds using purge—and—trap and thermal desorption.
- [15] EN ISO 10301-1997 Water quality — Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons—Gas chromatographic methods.
- [16] BUSZKA P M. Determination of nanogram per litre concentrations of volatile organic compounds in water by capillary gas chromatography and selected ion monitoring mass spectrometry and its use to define ground water flow directions in Edwards aquifer, Texas [J] . Anal. Chem. , 1995 , 67 (20) :3659.
- [17] LOUIS LEPINE , J EAN FRANCOIS A. Part 2 per 2 trillion determination of trihalomethanes in water by purge 2 and 2 trap gas chromatography with electron capture detection [J] . Anal. Chem. , 1992 , 64 (7) :810.
- [18] MASAO IJ IMA , YOJ H , NORIHIDE N. Survey of 17 kinds volatile organic chlorinated compounds contents in mineral water with GC/MS [J] . J . Food Hyg. Soc. Japan , 1992 , 33 (5) :467.
- [19] 王昊阳, 郭寅龙, 张正行等. 顶空 - 气相色谱法进展 [J]. 分析测试技术与仪器, 2003, 9 (3): 129-135.
- [20] 黄业茹, 施均慧. 饮用水中挥发性有机物 (VOCs) 的 GC-MS 分析 [J]. 分析测试技术与仪器, 1999, 5 (1): 37-44.
- [21] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 《水和废水监测分析方法》 [M]. 第四

- 版.北京:中国环境科学出版社,2002:500-506.
- [22]US EPA.Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors.EPA/600-R-98/161, 1998.
- [23]US EPA.Compendium Methods TO-1~TO-17.
- [24]US EPA. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems, Volume II, Ambient Air Quality Monitoring Program. EPA-454/B-08-003, December, 2008
- [25]European Environmental Agency, EEA. Technical Guidance Note (TGN) M8: Monitoring Ambient Air. Environment Agency, Version 2, May 2011.
- [26]台湾:空气中挥发性有机化合物检测方法--不锈钢采样筒/气相层析质谱仪法(NIEA A715.14B)
- [27] 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]. 环境监测, 2008, 23(4): 44-46.
- [28] 吴邦华, 林佐侃, 吴川, 等. 便携式傅利叶红外气体分析仪快速测定工作场所空气中六氟化硫[J]. 中国职业医学, 2013, 40(006): 570-572.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 贾静, 李国傲. 热脱附-吹扫捕集-气相色谱质谱联用在大气挥发性有机物分析中的应用探索[J]. 分析试验室, 2012, 12: 017.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 秦明友, 张新申, 康莉, 等. 吹扫捕集气质联用法测定水中 4 种挥发性有机物[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(1): 93-96.
- [37] 张芹, 曾凡海, 王少青. 吹扫捕集/GC-MS 法测定水中 26 种挥发性有机物[J]. 西南大学学报 (自然科学版) ISTIC, 2013, 35(3).

附一

方法验证报告

方法名称：环境空气和废气便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃监测
仪技术要求及检测方法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：中国环境监测总站

项目负责人及职称：梁宵高级工程师

通讯地址：北京市安外大羊坊 8 号院（乙）电话：01084943181

报告编写人及职称：梁宵高级工程师

报告日期：2018年1月14日

附表 1 I 型仪器验证数据汇总

| 制造商 | | 1 | 2 | 3 |
|-------------------------|---------|----------|------|-------|
| 检出限(mg/m ³) | | 0.000015 | 0.11 | 0.016 |
| 样品空白 | | <检出限 | <检出限 | <检出限 |
| 定量重复性(%) | | 0.269 | 2.5 | 0.2 |
| 线性误差 | | 1.05 | 1 | 0.4 |
| 加标回收率 (%) | | 105 | 94 | 100.4 |
| 仪器分析周期(s) | | 60 | 120 | 3 |
| 环境温度 影响 | 高温影响(%) | 1.075 | 1.75 | 0.14 |
| | 低温影响(%) | -1.175 | 2.5 | -0.16 |
| 电压影响 | 高电压(%) | 0.55 | 0.5 | -0.05 |
| | 低电压(%) | 0.2 | 1.5 | 0 |
| 干扰影响 | | -3.85 | 2.5 | -0.2 |
| 响应因子 | 甲烷 | 1 | 1.03 | 0.97 |
| | 脂肪烃 | 1.08 | 0.89 | 1.02 |
| | 芳香烃 | 0.91 | 0.98 | 1.12 |
| | 二氯甲烷 | 0.81 | 0.72 | 0.98 |
| 平行性 | | 0.44 | 3.8 | 0.49 |

附表2 II型仪器数据汇总

| 制造商 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------------------|---------|---------|-------|----------|--------|---------|-------|--------|-------|-------|
| 检出限(mg/m ³) | | 0.00003 | | 0.000054 | 0.048 | 0.00038 | 0.31 | 0.24 | 0.77 | 0.35 |
| 样品空白 | | <检出限 | | <检出限 | <检出限 | <检出限 | <检出限 | <检出限 | <检出限 | <检出限 |
| 定量重复性(%) | | 0.08 | 1.34 | 0.34 | 1.2 | 0.3 | 0.09 | 0.53 | 3.72 | 1.69 |
| 线性误差 | | 0.15 | -0.55 | 2 | 1 | 0.34 | 0.3 | -0.35 | 0.81 | -1.12 |
| 加标回收率 (%) | | 105 | | | 94.4 | | 101.3 | | 97.8 | 101.2 |
| 仪器分析周期(s) | | 60 | 18 | 120 | 120 | 60 | 3 | 143 | 120 | 102 |
| 环境温度影响 | 高温影响(%) | -1.34 | 0.41 | 0.03125 | -0.4 | | 0.24 | | -0.01 | -2.87 |
| | 低温影响(%) | 0.63 | 0.06 | -0.125 | -0.075 | | 0.24 | | 0 | 1.06 |
| 进样流量影响 | 高流量(%) | 0.87 | | 0.125 | 1 | 0.305 | | -0.25 | -2.92 | -0.61 |
| | 低流量(%) | -0.38 | | 0.1875 | -0.75 | 0.495 | | -0.3 | -3.3 | -0.93 |
| 电压影响 | 高电压(%) | 0 | 0.36 | -0.3125 | 0.5 | | 0.06 | -0.05 | | |
| | 低电压(%) | 0.01 | -2.52 | -0.1875 | 1 | | 0 | 0.55 | | |
| 振动影响 (%) | | 0.76 | 0.66 | 0.0625 | 0.5 | | 0 | | | |
| 干扰影响 | | -2.5 | -0.5 | | 0.77 | 0.1 | -3.7 | | | |
| 响应因子 | 甲烷 | 1 | | 0.99 | 1.03 | | 0.99 | 1.008 | 1.01 | |
| | 脂肪烃 | 1.06 | | 0.81 | 0.86 | | 1.01 | / | 2.4 | |
| | 芳香烃 | 0.97 | | 0.32 | 0.87 | | 0.98 | 1.165 | 0.84 | |
| | 二氯甲烷 | 0.84 | | 1.94 | 0.73 | | 1.04 | 1.398 | 0.81 | |
| 平行性 | | 0.98 | 2.38 | 2.48 | 1.3 | 1 | 0.3 | 0.79 | 1.43 | 4.4 |
| 转化效率 | | 99.67 | 98.45 | | | | 99.5 | 137.77 | 97.5 | 98.42 |