

附件 3

《固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法（征求意见稿）》编制说明

《固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法》

编制组

二〇一九年二月

项目名称：固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法

项目统一编号：2012-42

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：石文静 刘景泰 刘宏文 李哲民 曲翊 杨萌 彭晓

标准所技术管理负责人：雷晶

监测司项目负责人：赵国华

目 次

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	油烟的环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	6
4.1	标准制修订的基本原则.....	6
4.2	标准制修订的技术路线.....	7
5	方法研究报告.....	10
5.1	方法研究的目标.....	10
5.2	规范性引用文件.....	10
5.3	术语和定义.....	10
5.4	方法原理.....	10
5.5	试剂和材料.....	10
5.6	仪器和设备.....	20
5.7	样品.....	20
5.8	分析步骤.....	21
5.9	结果计算与表示.....	21
5.10	实验室内方法性能指标的确定.....	21
5.11	质量保证和质量控制.....	25
5.12	废物处理.....	26
5.13	注意事项.....	26
5.14	检验校正系数的标准溶液.....	27
6	方法验证.....	27
6.1	方法验证方案.....	27
6.2	方法验证过程.....	28

6.3 方法验证结论.....	28
7 对专家意见的落实情况.....	29
7.1 标准开题论证会专家意见的落实情况.....	29
7.2 标准征求意见稿技术审查会专家意见的落实情况.....	29
8 与开题报告的差异说明.....	30
9 参考文献.....	30
附：方法验证报告.....	32

《固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2012 年原环境保护部办公厅下达了《关于开展 2012 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2012〕503 号），国家环保标准制订计划项目。统一编号为 2012-42，由大连市环境监测中心承担该标准的修订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2012 年 4 月，大连市环境监测中心在接到原环境保护部科技标准司《固定污染源废气 油烟的测定 红外分光光度法》制修订任务后，成立标准制修订编制组，小组成员包括多年从事化学分析及研究的技术人员和熟悉标准制订的工作人员。

1.2.2 查询国内外相关标准资料、市场调研并开展摸索实验

2012 年 4 月，开展了以四氯化碳为溶剂的方法试验工作。

2012 年 5 月，由于红外分光光度法使用的四氯化碳是《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》附件 B 第二类受控物质，2010 年已经完成其受控用途的淘汰，为满足履约要求，油烟测定方法需要更换溶剂。同时，编制组开展了运用其他方法进行油烟测定的可行性研究。

2012 年 7 月~2013 年 10 月先后进行方法替代和试剂替代研究。

(1) 方法替代

到山东省某研究所进行现场考察，探讨了重量法的可行性。经过试验最终确认，重量法检出限不能满足油烟测定方法的要求。到美国某公司北京总部，对该公司新研发的激光红外测油仪进行验证。但由于该仪器为样机，缺乏推广的基础，最终放弃这一方法。对气相色谱仪监测油烟样品的可行性进行研究。试验结果表明，气相色谱法可以用于油烟的测定，但方法操作较为繁琐，对仪器以及人员要求比较高，难以普及。由于紫外法易受羰基和氢键干扰，紫外分光光度法不适合油烟监测。

(2) 试剂替代

试验了六氟四氯丁烷（S-316），二氯五氟戊烷混合物（H-997）、二硫化碳（CS₂）和四氯乙烯（C₂Cl₄）溶剂替代四氯化碳，试验证明 S-316 和 H-997 虽然能满足方法要求，但价格昂贵，不能国产化，不宜推广。CS₂ 易变质且臭味大，也不宜采用。编制组对市售四氯乙烯进行了纯化试验，同时请天津某化工研究所协助提纯，结果都不能完全满足实验要

求。2013 年 10 月，编制组向全国 19 家红外测油仪生产厂家发函，商榷四氯乙烯代替四氯化碳的可行性，其中吉林某公司复函称使用四氯乙烯可行。编制组与该公司取得联系，经过实地考察，发现其精制的四氯乙烯可以满足实验要求。

2013 年 11 月开始，先后进行了油烟测定方法的相关条件试验。根据试验结果制订了研究技术路线和工作方案，编制完成开题报告和标准草案。

1.2.3 组织专家进行开题论证

2014 年 3 月，在北京进行了标准的开题论证。编制组提交了项目的开题论证报告及标准文本草案，并对标准制订目标及技术方案进行报告。开题论证专家组通过了标准的开题论证。提出的具体修改意见和建议如下：

- 1) 明确本标准适用范围为固定污染源油烟的测定，注意与相关环境保护标准的衔接；
- 2) 本标准采用四氯乙烯为萃取剂，检测方法采用三波长红外分光光度法；
- 3) 通过比对试验确定标准油品的组分及配比；
- 4) 给出四氯乙烯的提纯方法及质量控制指标；
- 5) 选择典型的有代表性的固定污染源进行实验室内方法验证；

6) 按照 HJ 168 和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证

根据开题会议有关部门意见，加入油雾的测定内容，采用玻璃纤维滤筒进行油雾测定的相关试验。进行了实验室间方法验证，对验证数据进行汇总。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

编制组按照计划任务书的要求，同时根据开题论证意见及其他相关标准制修订的要求，编制完成标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告。

1.2.6 组织专家进行标准征求意见稿技术审查会

2017 年 3 月 16 日，原环境保护部监测司在北京组织了征求意见稿的技术审查会，专家意见如下：

- 1) 将方法名称改为《固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法》；
- 2) 确定测定油烟的统一油标，确定滤筒的类型和质控要求，明确萃取溶剂的保存条件，增加四氯乙烯稳定性的说明；
- 3) 细化样品采集和保存的要求，萃取溶剂定容后测定，将油烟采用三波段测定；
- 4) 根据修改内容完善编制说明和标准文本，进一步规范文本格式。

1.2.7 补充实验，完善标准征求意见稿和编制说明

2017 年 4 月 17 日至 2018 年 3 月，标准编制组按照技术审查会专家意见要求，补充实验数据，进行滤筒确认实验并对文本和编制说明进行了修改。

2018 年 8 月经专家函审补充了工业油雾的穿透实验和保留实验。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 油烟的环境危害

油烟是指食物烹饪、加工过程中挥发出来的油脂、有机质及其加热分解或裂解产物，其主要成分是动植物油及其分解产物。油雾是指来源于机械加工淬火等工艺产生的油脂及其裂解物，其主要成分是矿物油。目前，油烟和油雾已经成为继噪声、尾气、沙尘之后的又一大污染问题，并且成为百姓环保投诉的热点问题之一。有关部门对北京大气气溶胶中PM_{2.5}做的研究表明，其中有机物含量高达30%~40%，而来源于饮食业的油烟比例达到了13%~15%，明显高于发达国家的比例。中国科学院大气物理研究所研究员王跃思等人的研究表明，餐饮油烟排放的有机气溶胶（气溶胶是液态或固态微粒在空气中的悬浮体系）是一次有机气溶胶中最重要的组分，餐饮油烟在北京市大气中PM_{2.5}中的比例约为13%，最高时达到15%，在京津冀地区所占的比例约为6%。根据媒体报导，目前广州餐饮企业的排放比重约占大气污染物比重14%。以上数据显示，油烟已经成为影响城市空气质量的一个重要污染物来源，加强油烟和油雾治理是改善城市空气质量的一项重要措施。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2001年原国家环境保护总局及国家质量监督检验检疫总局共同颁布了《饮食业油烟排放标准(试行)》(GB 18483-2001)，标准中列出了对油烟的排放限值和去除效率，具体数值见表1。

表1 饮食业单位的油烟最高允许排放浓度和油烟净化设施最低去除效率

规模	小型	中型	大型
最高允许排放浓度(mg/m ³)	2.0		
净化设施最低去除效率(%)	60	75	85

2006年1月4日颁布的山东省地方标准《饮食业油烟排放标准》(DB 37/597-2006)中规定了油烟最高排放浓度：小型2.0 mg/m³，中型1.5 mg/m³，大型1.0 mg/m³。

2012年颁布的《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)对新建企业轧制机组的油雾限值为30 mg/m³，特别排放限值为20 mg/m³，并规定油雾待国家污染物监测方法标准发布后实施。

2015年3月31日颁布的浙江省地方标准《纺织染整工业大气污染物排放标准》(DB 33/962-2015)中规定了染整油烟限值：现有企业为30 mg/m³，新建企业为15 mg/m³，特别排放限值为10 mg/m³。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

我国目前使用的监测方法标准是GB 18483-2001中的附录方法，方法主要内容为：利用采气泵将油烟吸附在油烟采样滤筒内，回到实验室后用四氯化碳萃取滤筒内油烟物质，利用红外测油仪对样品进行检测。该方法能够准确检测油烟含量，且灵敏度高，测定结果不受油烟样品品种的影响，一直在我国环境监测工作中起着重要作用。但是，红外分光光

度法使用的四氯化碳是《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》^[1]附件 B 第二类受控物质，2010 年已经完成其受控用途的淘汰，因此必须寻找四氯化碳的替代试剂。多年实践表明，现有监测方法在实际工作中存在一定的局限性，如没有检出限、精密度和准确度等技术指标，没有油雾的测定方法等。鉴于上述问题，对现行标准分析方法进行修订势在必行。

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

3.1.1 国外关于油烟类物质分析方法的特点、应用情况

编制组查阅了大量的相关文献^[2-6]，国外测试油类物质的标准主要有以下几种：重量法、气相色谱法、红外分光光度法、非分散红外光度法、中红外激光光谱法和无溶剂膜萃取红外扫描法，各方法特点见表 2。

表 2 国外主要油类检测方法比较

方法名称	定义	萃取剂	优点	缺点
重量法	能被萃取剂从酸性样品中提取的物质，	正己烷或石油醚	简便易行	检出限高，不能准确测定低浓度样品及沸点低于萃取剂成分。
气相色谱法	被沸点介于 36 °C~69 °C 的烃类物质萃取且不被硅镁吸附、保留时间介于正癸烷和正四十烷之间，能被 FID 检测器检测的所有物质	正戊烷或正己烷	可以同时多个组份进行定量以及定性分析	仪器设备造价高，投入高，难以控制酯化效率，操作繁琐，技术要求高，且通常为某个组份的定性分析
红外分光光度法	在 2930 cm ⁻¹ 、2960 cm ⁻¹ 、3030 cm ⁻¹ 处有特征吸收峰的物质	四氯乙烯	灵敏度较高，不受油品影响，能够全面的检测样品中油类含量	提纯四氯乙烯是技术难点
非分散红外光度法	在 2930 cm ⁻¹ 处有特征吸收峰的物质	S-316、H-997 等	灵敏度较高	萃取剂价格昂贵，且属于氟氯烃类物质，将于 2030 年淘汰，无法分离油类物质与其他物质
中红外激光光谱法	能被环己烷萃取且甲基中 C-H 键弯曲振动在 1370 cm ⁻¹ ~1380 cm ⁻¹ 谱带处有特征吸收的物质	环己烷	灵敏度较高	单波长吸收，无法分离油类物质与其他物质
无溶剂膜萃取红外扫描法	通过膜技术收集水中油类物质，在油类特征吸收峰处进行扫描。	无	无污染	检出限高，不能准确测定低浓度样品，测定范围：5 mg/L ~200 mg/L

1971 年日本环境省颁布以正己烷为萃取剂的重量法（JIS K0102）。

1998 年国际标准化组织（ISO）颁布了以沸点介于 36 °C~69 °C 的烃类（如正己烷、正戊烷）为萃取剂的重量法（ISO 9377-1 1998），在 2000 年颁布了以沸点介于 36 °C~69 °C 的烃类（如正己烷、正戊烷）为萃取剂，配备 FID 检测器的气相色谱法（ISO 9377-2000）。

1998 年英国能源研究所颁布了以四氯乙烯替代四氯化碳的红外分光光度法（IP 426/98）。该方法以四氯乙烯为萃取剂，用甲苯、十六烷和 2,6,10,14-四甲基十五烷混合物

为标准溶液，以四氯乙烯为参比，用 1 cm 石英比色皿测定浓度范围为 1 mg/L~25 mg/L 的标准系列，以 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹、3030 cm⁻¹ 三个波数下吸光度之和对应标准溶液浓度做标准曲线。采集 1 L 样品用 100 ml 四氯乙烯萃取，用标准曲线定量，也可用校正系数法测定水中油的浓度，该方法没有对四氯乙烯的质量作出要求。

1999 年美国环保署（EPA）颁布了以正己烷为萃取剂的《水质 油和油脂的测定 重量法》（EPA method 1664A），目前主要应用于高浓度油类物质的测试中。

美国材料与试验协会（ASTM）2004 年颁布了以 S-316 代替四氯化碳的非分散红外光度法（ASTM D7066）；2011 年颁布了以环己烷为萃取剂的中红外激光光谱法（ASTM D7678）：用环烷烃（如环己烷）萃取酸化样品中的油和脂，测定 1370 cm⁻¹~1380 cm⁻¹ 波长区间的红外吸收。该方法测定范围为 0.5~1000 mg/L；2011 年颁布红外测定无溶剂膜萃取动植物油（ASTM D7575），该方法测定范围为：5~200 mg/L。

表 3 国外相关环境监测方法的应用情况

国家/组织	方法名称	萃取剂	检出限 (mg/L)	颁布时间
日本	工业排水的试验方法 正己烷抽提物质 捕集浓缩 抽取法 (JIS K0102)	正己烷	/	1971
英国能源研究所	水质 废水中油的测定 红外分光光度法 (IP 426-1998)	四氯乙烯	/	1998
美国环保署 (EPA)	水质 油和油脂的测定 重量法 (EPA method 1664A)	正己烷	1.4	1999
国际标准化组织 (ISO)	水质烃油指数第 2 部分 使用溶剂提取和气相色谱法 (ISO 9377-2 2000)	沸点介于 36℃~69℃的烃类 (如正己烷、正戊烷)	0.1	2000
欧洲标准化委员会 (CEN)	水质烃油指数第 2 部分 使用溶剂提取和气相色谱法 (EN ISO 9377-2 2000)		0.1	2000
英国标准学会 (BS)	水质烃油指数第 2 部分 使用溶剂提取和气相色谱法 (BS EN ISO 9377-2 2000)		0.1	2000
奥斯陆-巴黎条约组织 (ORPAR)	水质烃油指数第 2 部分 使用溶剂提取和气相色谱法 (EN ISO 9377-2 2000)		0.1	2000
法国标准化协会 (AFNOR)	水质烃油指数第 2 部分 使用溶剂提取和气相色谱法 (NF T90-150-2000)		0.1	2000
挪威	水质烃油指数第 2 部分 使用溶剂提取和气相色谱法 (NS EN ISO 9377-2 2001)		0.1	2001
丹麦	水质烃油指数第 2 部分 使用溶剂提取和气相色谱法 (DS EN ISO9377-2 2001)		0.1	2001
芬兰	水质烃油指数第 2 部分 使用溶剂提取和气相色谱法 (SFS EN ISO9377-2 2001)		0.1	2001
德国标准化学会 (DIN)	水质烃油指数第 2 部分 使用溶剂提取和气相色谱法 (DIN EN ISO9377-2 2001)	0.1	2001	
美国材料与试验协会 (ASTM)	非分散红外光度法 (ASTM D7066-2004)	S-316	/	2004
	中红外激光光谱法 (ASTM D7678-11)	环己烷	/	2011
	无溶剂膜萃取红外扫描法 (ASTM D7575)	/	5	2011

3.1.2 国外关于油烟类物质分析方法的发展趋势

国外油类检测方法可分为以下几种：1) 重量法。已颁布的相关标准有国际标准化组织 (ISO)、欧洲标准化委员会 (CEN)、美国环保署 (USEPA)、日本工业标准委员会

(JISC)、中国；2) 气相色谱法。如国际标准化组织 (ISO)、欧洲标准化委员会 (CEN)，其检出限一般为 0.1 mg/L；3) 中红外激光光谱法。代表组织及国家为：美国材料与试验协会 (ASTM)；4) 无溶剂膜萃取红外扫描法。代表组织及国家为：美国材料与试验协会 (ASTM)；5) 红外分光光度计法。红外测定无溶剂膜萃取动植物油 (ASTM D7575) 由于其无排放的优势将是监测领域新趋势，但是目前由于其检出限比较高，无法满足过渡期要求，英国 IP 426/98 标准利用四氯乙烯替代四氯化碳对油类进行分析监测，是目前为止最为经济实惠又最可取的途径。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内关于油烟类物质分析方法的特点、应用情况

查阅国内油类以及油烟的相关材料^[7-11]，国内与国外的情况基本相似。可参考文献数量非常少，目前能查阅的文献大致可以分为三类：1) 仪器分析方法。如：用 GC/MS 定性定量分析油烟中的有机物^[12]，用衍生化气相色谱法测定脂肪酸^[13]，用气相色谱法测定食用油中的未衍生化长链脂肪酸^[14,15]；2) 油烟测定的质量保证和质量控制^[16,17]；3) 萃取溶剂选择方面（主要是用四氯乙烯等试剂替代四氯化碳的研究）^[18-25]。

国内针对油烟类物质的标准分析方法为《饮食业油烟排放标准》(GB 18483-2001) 附录 A 《饮食业油烟采样方法及分析方法》，分析方法为三波长红外分光光度法，采用四氯化碳作为萃取剂，没有方法检出限和测定范围。

深圳市《饮食业油烟排放控制规范》(SZDB/Z 254-2017) 附录 A 规定了《金属滤筒吸收和红外分光光度法测定油烟的采样及分析方法》，附录 B 规定了《油烟现场和在线监测等效测试方法 粒子集合光散射法》。其中《金属滤筒吸收和红外分光光度法测定油烟的采样及分析方法》还是采用四氯化碳作为萃取剂，没有方法检出限和测定范围。

3.2.2 国内外相关标准和分析方法与本标准的关系

油烟样品的采集、运输和测定步骤参照《饮食业油烟采样方法及分析方法》(GB 18483-2001 附录 A)，采用四氯乙烯替代四氯化碳作为萃取溶剂和校准曲线的内容参照英国能源研究所《水质 废水中油的测定 红外分光光度法》(IP 426/98)。

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

- 1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- 2) 方法准确可靠，具有普遍适用性，易于推广使用。
- 3) 方法应满足相关国际公约要求。
- 4) 本标准制修订后尽量沿用原有设备仪器，节省投入费用。
- 5) 环境监测分析方法的制（修）订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》。

6) 环境监测分析方法标准的制(修)订应符合 GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分:化学分析方法》。

7) 环境监测分析方法标准的制(修)定应符合 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 确定技术路线的过程

编制组探究了重量法、中红外激光法、紫外法^[26]、气相色谱法、红外膜萃取法和红外分光光度法对油烟的测试,发现重量法、中红外激光法和紫外法不适合油烟和油雾分析测试;气相色谱法可以用于油烟和油雾测试,但是由于仪器和人员要求比较复杂不能满足实际工作要求,比较适合用于实验室研究;红外膜萃取法原理上能够满足监测油烟和油雾测定的需要,由于相关监测系统配备还不广泛,所以不具备可行性;红外分光光度法是监测油类物质的经典方法,具有操作简便、使用广泛的优点,但是红外分光光度法使用的四氯化碳是《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》附件 B 第二类受控物质,因此只要寻求合适的萃取替代试剂,可以沿用红外分光光度法分析油烟类物质。

4.2.2 确定四氯化碳替代试剂的过程

通过查阅文献,编制组发现四氯化碳的替代溶剂主要有六氯四氟丁烷(S-316)、H-997、二硫化碳以及四氯乙烯。

4.2.2.1 六氯四氟丁烷(S-316)的可行性分析

S-316 是日本研发的四氯化碳替代品,现已在石油类测定中得到了应用。S-316 具有如下优点:1、本底值低,碳氢基团在光谱 3000 cm^{-1} 波数处没有吸收,可直接使用;2、毒性小、萃取率高、准确度和精密度好;3、沸点高($134\text{ }^{\circ}\text{C}$),凝固点低($-143\text{ }^{\circ}\text{C}$),此溶剂适用温度范围广;4、在酸、碱、油和水的環境中非常稳定;5、蒸汽压低,不易挥发,不可燃。谢争^[17]等采用 S-316 作为红外分光光度法测定水中石油类的提取剂,比较了 S-316 和四氯化碳的本底值和萃取效率,结果表明 S-316 可作为红外法测定水中石油类的提取剂。但它的缺点是:价格高且未国产化。

4.2.2.2 H-997的可行性分析

H-997 与 S-316 同样也是日本研发的四氯化碳替代品,H-997 是一种复杂的混合物,其主要成分是 3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟戊烷(氟氯烃-225ca)和 1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟戊烷(氟氯烃-225cb),作为溶剂同样具有昂贵的价格(3750 元/Kg)。

4.2.2.3 二硫化碳的可行性分析

二硫化碳作为替代溶剂的缺点突出:臭味较大,精制困难,不易保存,在 2930 cm^{-1} 油烟特征吸收峰处也有吸收峰,且这个吸收峰无法去除^[27]。(二硫化碳红外吸收谱图见图 1),所以非理想的替代试剂。

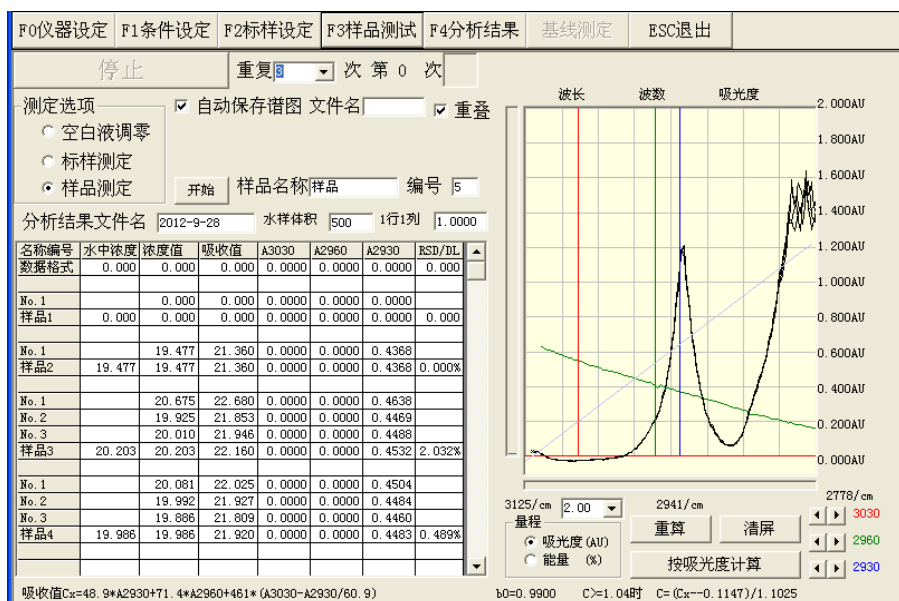


图 1 二硫化碳红外谱图

4.2.2.4 四氯乙烯替代四氯化碳的可行性分析

英国 IP 426 方法用四氯乙烯替代四氯化碳，查阅相关资料显示，国内多位相关专家做过相关试验，结论是四氯乙烯可以作为四氯化碳替代试剂用于石油类分析，且目前国内相关试剂厂家已能够生产出满足实验要求的合格试剂。因此编制组认为将四氯乙烯作为四氯化碳的替代试剂是比较理想的选择。

4.2.3 技术路线

本标准的技术路线为：参照英国能源研究所 IP 426，以四氯乙烯代替四氯化碳，使用红外分光光度法测定油烟或油雾。采用经检验合格滤筒进行采样，用 25 ml 的四氯乙烯溶剂超声萃取，使用红外分光光度计或红外测油仪进行测定。

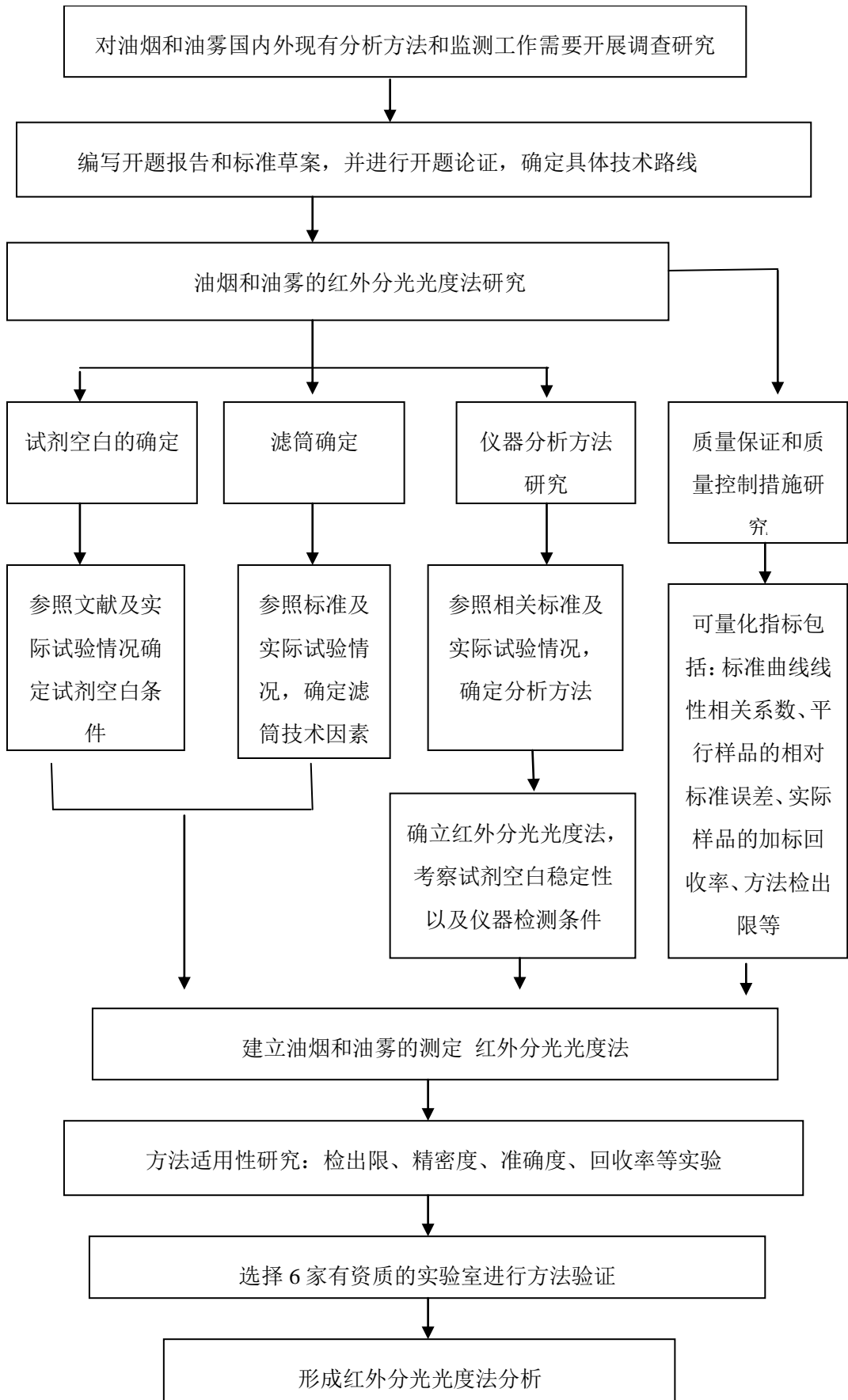


图2 标准制修订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

适用范围：本标准适用于固定污染源废气中油烟和油雾的测定。

本标准拟达到的特性指标：油烟的检出限要小于等于 GB 18483-2001 排放限值 2 mg/m^3 的十分之一，即小于等于 0.2 mg/m^3 ；油雾的检出限要小于等于 GB 28665-2012 特别排放限值 20 mg/m^3 的十分之一，即小于等于 2 mg/m^3 。

5.2 规范性引用文件

本标准内容引用了 GB 18483、GB/T 16157 和 HJ/T 397，规定采样位置和测点按照 GB 18483、GB/T 16157 和 HJ/T 397 执行；采样频次按照 GB 18483 等标准要求进行；引用了 HJ/T 48，规定油烟采样器需符合 HJ/T 48 的要求。

5.3 术语和定义

目前只有 GB 18483-2001 规定了“油烟”污染指标，GB 28665-2012 规定了“油雾”污染指标，从 GB 18483-2001 和 GB 28665-2012 标准的理解，油烟指的是食品加工过程动植物油脂产生的，油雾指的是工业生产过程矿物油产生的，按照开题论证会专家意见，将油烟定义为：指加工生产和烹饪食物过程中挥发产生的动植物油脂、有机质及其加热分解或裂解产物；油雾定义为：指工业生产过程（如机械加工、金属材料热处理等工艺）中挥发产生的矿物油及其加热分解或裂解产物。油烟的英文按照文献中惯常的叫法为“Oil Fume”，油雾的英文则为“Oil mist”。

5.4 方法原理

根据前期的工作，用检验合格滤筒按规定采样，将采样后的滤筒用四氯乙烯超声萃取，能够满足油烟和油雾测定的性能指标要求。

参照 GB 18483-2001 和 HJ 637-2018：油类含量由波数分别为 2930 cm^{-1} （ CH_2 基团中 C—H 键的伸缩振动）、 2960 cm^{-1} （ CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动）和 3030 cm^{-1} （芳香环中 C—H 键的伸缩振动）谱带处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 进行计算。

方法原理最终确定为：固定污染源废气中的油烟和油雾经滤筒吸附后，用四氯乙烯超声萃取，萃取液用红外分光光度法测定。油烟和油雾含量均由波数分别为 2930 cm^{-1} （ CH_2 基团中 C—H 键的伸缩振动）、 2960 cm^{-1} （ CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动）和 3030 cm^{-1} （芳香环中 C—H 键的伸缩振动）谱带处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 进行计算。

5.5 试剂和材料

5.5.1 四氯乙烯性能指标的确定

参照 HJ 637-2018，四氯乙烯空白的要求为：以空气池为参比，四氯乙烯空白吸光值在波数 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处分别小于 0.34、0.07 和 0.00。

5.5.2 四氯乙烯与四氯化碳的对比

5.5.2.1 准确度

编制组利用红外测油仪对分别溶解于四氯化碳和精制后四氯乙烯中同一浓度的矿物油和食用油进行了测定，结果见表 4 和表 5。

表 4 四氯化碳与四氯乙烯中矿物油测定结果比较(2.00 mg/L)

编号	四氯化碳	四氯乙烯
1	2.04	2.18
2	1.99	2.15
3	2.10	2.22
平均值	2.04	2.18
2 种溶剂结果相对偏差	3.3%	

表 5 四氯化碳与四氯乙烯中食用油测定结果比较(2.00 mg/L)

编号	四氯化碳	四氯乙烯
1	2.09	1.88
2	2.07	1.95
3	1.96	1.98
平均值	2.04	1.94
2 种溶剂结果相对偏差	2.5%	

结果表明，两种溶剂测定结果的相对偏差为 3.3%和 2.5%，均能满足测试需要。

5.5.2.2 曲线线性

由表 6 及图 3、图 4 分析可以看出，精制后的四氯乙烯配制标准系列溶液的相关系数 $R=0.9998$ ，四氯化碳配制标准系列溶液的相关系数 $R=0.9997$ ，测试结果基本相符。

表 6 四氯乙烯和四氯化碳中油线性测定结果

单位：mg/L

加入浓度	测定值	
	四氯化碳	四氯乙烯
2.00	1.67	1.83
4.00	3.44	3.73
8.00	8.07	7.82
10.00	10.4	10.6
20.00	22.7	21.0
40.00	42.6	42.3
80.00	88.5	82.0

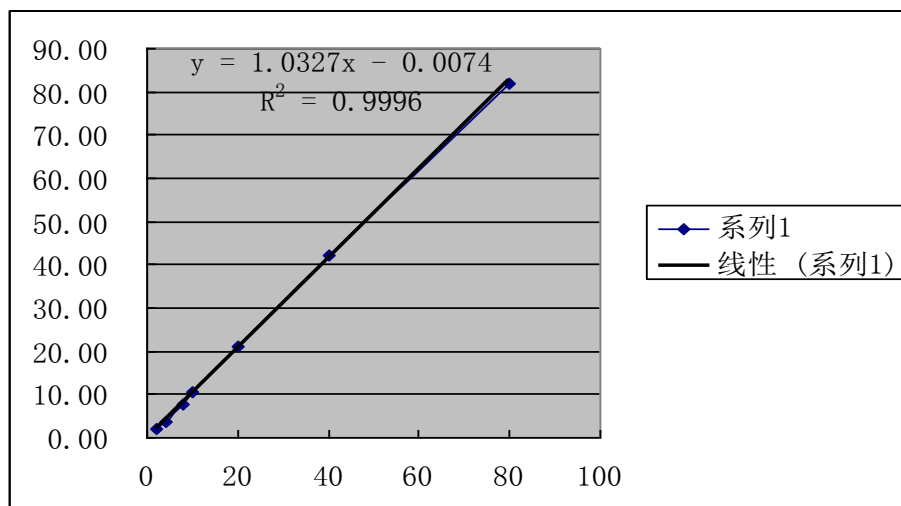


图 3 四氯乙烯中油烟标准样品浓度线性示意图

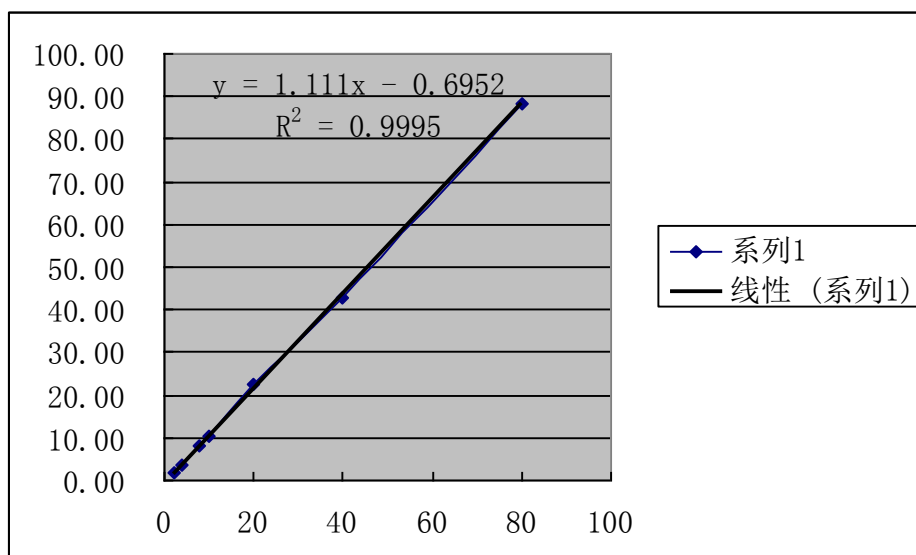


图 4 四氯化碳中油烟标准样品浓度与测定值的线性关系

5.5.2.3 萃取效率

根据 5.5.5.3 的结论，金属滤筒对油烟和油雾吸附效率在 82.1 %~103 %之间，保留效率在 75.7 %~103 %之间；玻璃纤维滤筒对油雾的吸附效率在 92.0 %~100 %之间，保留效率在 76.3 %~81.1 %之间，说明用四氯乙烯作为萃取剂的萃取效率能够满足需要。

综上所述，采用四氯乙烯替代四氯化碳作为油烟以及油雾萃取剂是可行的。

5.5.3 油烟标准油的确定

考虑到实际生活中油样品很多，编制组对市售以及实验室制备的 40 mg/L 动植物油样进行测定，结果见表 7。结果表明，各油样相对标准偏差较小（4.8 %），因此，以上油样均可作为标准油使用，根据《饮食业油烟排放标准》（GB 18483-2001）制修订专家建议，花生油碳链较长，具有热稳定性，更适合作为油烟标准油。所以，本标准采用高温回流花生油作为油烟标准油。

表 7 不同油品测定结果

油样	测试浓度	配制浓度
大豆油（金龙鱼）	40.2	40 mg/L
大豆油（福临门）	40.6	40 mg/L
大豆油（九三）	40.9	40 mg/L
调和油（金龙鱼）	40.3	40 mg/L
花生油（鲁花）	39.4	40 mg/L
花生油（胡姬花）	39.8	40 mg/L
芝麻油（金龙鱼）	43.0	40 mg/L
色拉油（日清）	40.4	40 mg/L
猪油	37.2	40 mg/L
猪油（新）	44.9	40 mg/L
獾子油	40.3	40 mg/L
各种油品结果偏差 SD	1.97	/
相对标准偏差 RSD %	4.8	/

参照标准 GB 18483-2001 附录 A 中规定：高温回流食用花生油（或菜籽油、调和油等）。在 500 ml 双颈瓶中加入 300 ml 的食用油，插入量程为 500 °C 的温度计，先控制温度于 120 °C，敞口加热 30 min，然后在其正上方安装一空气冷凝管，升温至 300 °C，回流 2 h，得到油烟标准油。

5.5.4 油雾标准油的确定

采用 HJ 637-2018 中标准物质配制方法即正十六烷：异辛烷：苯=65：25：10（V/V）。

5.5.5 采样滤筒的选择

5.5.5.1 用于油烟采集的滤筒选择试验

(1) 玻璃纤维滤筒选择试验

a) 模拟条件下玻璃纤维滤筒保留效率实验

模拟现场采样条件，空白滤筒不加水浸湿，实际采样条件下加标回收率试验：在空白滤筒上滴加 1000 μg 油标样，模拟鼓风系统利用采样装置对清洁空气采样 125 L，取下滤筒经 50 ml 四氯乙烯分 3 次萃取，测定结果见表 8。

表 8 干燥纤维滤筒油烟样品萃取效率

测定次数	萃取剂体积 (mL)	测定浓度 (mg/L)	绝对量 (μg)	累积萃取率 (%)
空白滤筒测定值	50	0.29	14.5	/
第一次萃取液测定值	20	16.6	332	31.8
第二次萃取液测定值	15	7.1	106	42.4
第三次萃取液测定值	15	3.6	54	47.8
合并萃取液测定值	47	10.8	508	49.4

由表 8 结果可以看出，干燥玻璃纤维滤筒对油烟样品的加标回收率为 49.4 %。

模拟现场采样条件，空白滤筒用水浸湿，加入 1000 μg 油烟标样，经 50 ml 四氯乙烯分 3 次萃取后，加标率能达到 89.3%，详见表 9。

表 9 浸湿玻璃纤维滤筒油烟样品萃取效率

测定次数	萃取剂体积 (ml)	测定浓度 (mg/L)	绝对量 (μg)	累积萃取率 (%)
空白滤筒测定值	50	0.29	14.5	/
第一次萃取液测定值	20	32.0	640	62.6
第二次萃取液测定值	15	10.8	162	78.8
第三次萃取液测定值	15	4.84	72.6	86.1
合并萃取液测定值	47	19.3	907	89.3

表 8 和表 9 结果表明，玻璃纤维滤筒浸湿后萃取效率较高。

b) 现场采样玻璃纤维滤筒保留效率实验

编制组采用浸湿后玻璃纤维滤筒在某饭店进行现场采样，共做五组实验，每一组两个滤筒，其中一个滤筒加 0.5 mg 标准油，两个滤筒均采集实际样品，采样量约 125 L，测定结果见表 10。

表 10 实际样品测定结果

编号	1	2	3	4	5
实际浓度 mg/m^3	滤筒破碎	0.6	滤筒破碎	0.7	0.8
加标浓度 mg/m^3	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
加标后浓度 mg/m^3	滤筒破碎	滤筒破碎	2.6	2.4	1.5
回收率%	无	无	无	42.5	17.5

结果表明，测定实际样品时获得两组有效数据，最大回收率为 42.5%，说明油烟组分在滤筒纤维中洗脱不完全。

综上，干玻璃纤维滤筒加标回收率低，说明油烟不易洗脱；滤筒加水浸湿后，加标回收率提高，但采样时容易破碎，因此玻璃纤维滤筒不适于油烟的测定。

(2) 金属滤筒选择试验

目前商品化的滤筒有两种，金属滤筒材质均为 316 不锈钢，一种内部充填毛面玻璃微珠，另一种内部填充 316 不锈钢纤维。编制组对两种金属滤筒分别进行实验。

a) 金属滤筒穿透试验

编制组将两个金属滤筒串联，采集实际油烟样品进行穿透试验，测试前后两个滤筒油烟含量。测定结果见表 11、表 12。

表 11 毛面玻璃微珠滤筒油烟穿透试验测定结果

一级滤筒含油量 (mg/m ³)	二级滤筒含油量 (mg/m ³)	一级滤筒吸附效率 (%)
198	1.6	99.2
51.4	2.0	96.2
23.8	1.3	94.8
21.2	1.7	92.5
20.0	1.2	94.4
19.4	1.1	94.8
0.4	<0.2	100
0.3	<0.2	100
0.3	<0.2	100

表 12 316 不锈钢纤维滤筒油烟穿透试验测定结果

一级滤筒含油量 (mg/m ³)	二级滤筒含油量 (mg/m ³)	一级滤筒吸附效率 (%)
46.4	0.5	98.9
38.8	0.6	98.5
7.5	0.3	96.2
6.8	0.5	93.2
5.5	0.4	93.2
5.3	0.5	91.4
1.3	0.2	86.7
0.5	<0.2	100
0.7	<0.2	100

结果表明，油烟浓度达到 198 mg/m³ 也没有穿透，两种金属滤筒一级滤筒的吸附效率在 86.7 %~100 %之间，因此，使用单个滤筒采集油烟样品能够满足方法要求。

b) 保留效率试验

分别在两种填充物金属滤筒中加已知浓度油标准样品，采集清洁空气 125 L，用四氯乙烯萃取后测试，结果见表 13、表 14。

表 13 316 不锈钢纤维滤筒油烟保留效率实验结果

单位：mg/m³

加标浓度	2	4	8	16
测试结果	1.8	4.0	8.3	16.2
	2.0	4.0	7.6	15.4
	1.9	4.1	7.9	15.3
	1.9	4.1	7.8	15.1
	2.0	4.1	7.8	15.7
	2.0	4.1	7.6	15.3
	2.1	4.1	7.6	15.3
平均值	1.9	4.1	7.8	15.5

加标回收率 (%)	95	103	97.5	96.9
-----------	----	-----	------	------

表 14 毛面玻璃微珠滤筒油烟保留效率实验结果

单位: mg/m^3

加标浓度	2	4	8	16
测试结果	2.0	3.5	7.2	14.0
	1.8	3.6	7.3	13.9
	1.8	3.4	7.0	13.3
	1.8	3.6	6.6	13.4
	1.7	3.7	6.9	15.1
	1.7	3.5	7.0	13.5
	1.6	3.8	6.7	13.3
平均值	1.8	3.6	7.0	13.8
加标回收率 (%)	90	90	87.5	86.2

表 13 和表 14 结果表明, 金属滤筒的保留效率在 86.2 %~103 %之间。

综上, 玻璃纤维滤筒不适于油烟的采集, 而金属滤筒对油烟的保留效率在和吸附效率均大于 86%, 适于油烟样品的采集。

5.5.5.2 适用于油雾采集的滤筒类型选择试验

(1) 穿透试验

采样器内装有经过 400 °C 高温灼烧处理后的玻璃纤维滤筒上下两个套筒 (上筒为一级吸收滤筒, 下筒为二级吸收滤筒), 采集 7 组淬火油实际样品, 采样量约为 125 L, 测定结果见表 15。

表 15 纤维滤筒工业油雾穿透试验结果

编号	一级滤筒含油量 (mg/m^3)	二级滤筒含油量 (mg/m^3)	一级滤筒吸附效率 (%)
第一组	29.4	1.5	95.0
第二组	35.8	2.4	93.7
第三组	47.0	1.3	97.3
第四组	25.6	2.2	92.0
第五组	26.2	1.5	94.5
第六组	48.0	1.5	96.9
第七组	40.0	3.2	92.6

由表结果可以看出，玻璃纤维滤筒对工业油雾有良好的吸附性，一级滤筒吸附效率为：92.0 %~97.3 %。

为了探究纤维滤筒的最大穿透结果，采用大浓度采样方式进行试验，结果见表 16。

表 16 纤维滤筒工业油雾穿透试验结果

编号	一级滤筒含油量 (mg/m ³)	二级滤筒含油量 (mg/m ³)	一级滤筒吸附效率 (%)
第一组	1370	0.824	99.9
第二组	676.6	0.696	99.9
第三组	272.8	0.548	99.8
第四组	179.6	未检出	100
第五组	167.4	未检出	100
第六组	167.6	未检出	100
第七组	174.8	未检出	100

从表 16 显示数据可以看出，当一级滤筒浓度达到实验采得最大浓度 1370 mg/m³ 时，二级滤筒也未能穿透，而实际情况是因为条件所限，二级纤维滤筒只能套在一级滤筒底部，上述数据只能证明未从底部穿透，而实验表明当一级滤筒浓度达到 200~260 mg/m³ 时，就会有油滴凝结并从一级滤筒侧面渗漏，应该视为穿透，而当一级滤筒浓度为 200 mg/m³ 以下时，就不会有侧漏现象。

为了便于比较，编制组根据专家意见采用金属滤筒拟动态采样，采集实际油雾样品进行金属滤筒对油雾的穿透试验，试验结果如下。

表 17 毛面玻璃微珠滤筒油雾穿透试验测定结果

一级滤筒含油量 (mg/m ³)	二级滤筒含油量 (mg/m ³)	一级滤筒吸附效率 (%)
45.6	0.96	97.9
17.9	0.31	98.3
30.8	0.39	98.8
92.4	0.39	99.6
5.44	0.25	95.6

表 18 316 不锈钢纤维滤筒油雾穿透试验测定结果

一级滤筒含油量 (mg/m ³)	二级滤筒含油量 (mg/m ³)	一级滤筒吸附效率 (%)
4.16	0.76	84.5

11.2	2.44	82.1
34.8	0.35	99.0
11.6	0.47	96.1
40.8	0.80	98.1

由表 17 和表 18 结果可以看出，金属滤筒对油雾实际样品具有良好的吸附性，填充物为毛面玻璃珠的金属滤筒一级吸附效率为：95.6 %~99.6 %，填充物为不锈钢纤维的金属滤筒一级吸附效率为：82.1 %~99.0 %。

为了探究金属滤筒的最大穿透结果，采用大浓度采样方式进行试验，结果见表 19。

表 19 金属滤筒工业油雾穿透试验结果

编号	一级滤筒含油量 (mg/m ³)	二级滤筒含油量 (mg/m ³)	一级滤筒吸附效率 (%)
第一组	1794	1255	58.8
第二组	1124	3.52	99.7
第三组	1140	3.04	99.7
第四组	579	1.11	99.8
第五组	413	0.96	99.8
第六组	225	0.70	99.7

由于金属滤筒采样枪构造，很难采集到正好穿透的样品（二级占一级的 5 %），但由上述实验数据可以推断出一级滤筒的穿透浓度约为 1400 mg/m³ 左右。

（2）保留效率试验

编制组分别对两种滤筒进行实际样品称重保留试验：在两种滤筒中分别滴加实际样品油样并称重，然后抽洁净空气 125 L，利用四氯乙烯萃取后测试。试验结果见表 20。

表 20 称重方式保留试验结果

滤筒种类	油样质量 (mg)	检测结果 (mg)	截留效率 (%)
金属滤筒	16.3	12.5	77.0
	34.2	25.8	75.7
纤维滤筒	12.9	8.76	81.1
	10.8	10.2	79.0

表 20 结果表明，金属滤筒对实际油雾样品保留效率为 75.7%和 77.0%，纤维滤筒对实际油雾样品保留效率为 79.0%和 81.1%，试验结果可以说明两种滤筒对实际油雾样品保留效率接近，为了进一步确认两种滤筒对实际油雾样品的保留效率，编制组采取对两种滤筒分别进行加标样保留试验（浓度范围在排放标准附近）：在金属滤筒和纤维滤筒中分别加

油雾标准样品 2.5 mg，采集清洁空气 125 L，用 25 ml 四氯乙烯萃取后测试。理论值是 20 mg/m³，监测结果见表 21。

表 21 加油标样方式保留试验结果

滤筒种类	检测结果 (mg/m ³)	保留效率 (%)
金属滤筒	16.5	82.6
	15.7	78.3
纤维滤筒	15.4	77.0
	15.3	76.3

表 21 结果表明，金属滤筒对油雾加标样保留效率为 78.3%和 82.6%，纤维滤筒对油雾加标样品保留效率为 77.0%和 76.3%，试验结果与实际油雾样品保留效率接近。

(3) 玻璃纤维滤筒空白试验

为了确定滤筒的空白值，编制组参照 GB/T 16157-1996 相关规定，将山东省某公司（滤筒一）和天津市某公司（滤筒二）生产的两种滤筒用马弗炉进行 400 °C 灼烧 1 h。灼烧后，70%的滤筒一出现变形和易碎现象，无法进行下一步现场采样工作；90 %的滤筒二则保持完好，经采样和四氯乙烯超声萃取后，滤筒二依然保持完好，空白值明显降低且小于方法检出限。测定结果见表 22。

表 22 玻璃纤维滤筒空白试验结果

单位：mg/m³

编号		1	2	3	4	5	6	7
滤筒一	灼烧前	0.8	1.1	0.6	0.8	0.9	0.8	0.7
	灼烧后	破碎	破碎	变形	良好	良好	变形	破碎
滤筒二	灼烧前	0.6	0.8	0.7	0.9	0.7	0.6	0.6
	灼烧后	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2

5.5.5.3 主要结论

只有金属滤筒适于油烟的测定，而玻璃纤维滤筒和金属滤筒均适用于油雾的测定。

金属滤筒对油烟和油雾吸附效率在 82.1%~103%之间，保留效率在 75.7%~103%之间；玻璃纤维滤筒对油雾的吸附效率在 92.0%~100%之间，保留效率在 76.3%~81.1%之间；空白玻璃纤维滤筒经 400°C 灼烧后方可使用。

结合技术审查会专家意见，规定：

金属滤筒：油烟和油雾采集效率≥80%，金属滤筒材质：316 不锈钢，内部充填毛面玻璃微珠或 316 不锈钢纤维。滤筒清洗后用无油清洁空气吹干置于套筒内保存。

玻璃纤维滤筒： $\Phi 28 \times 70$ mm，对粒径 0.5 μm 粒子捕集效率不低于 99.9 %，失重 ≤ 0.2 %。经 400 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h，冷却后进行检查，未变形或破碎的玻璃纤维滤筒放入带盖聚四氟乙烯柱形套筒密封待用^[28-34]。

5.5.6 无水硫酸钠

参照 HJ 637-2018 要求，置于马福炉内 550 $^{\circ}\text{C}$ 加热 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内保存。

5.6 仪器和设备

5.6.1 红外测油仪

能在 3400 cm^{-1} 至 2400 cm^{-1} 之间进行扫描的红外分光光度计和具备三波长测量能力的红外测油仪均可使用。

5.6.2 烟尘测试仪

符合 HJ/T 48 的要求。

5.6.3 玻璃纤维滤筒采样管

符合 HJ/T 48 的要求。

5.6.4 金属滤筒采样管

尺寸符合金属滤筒的要求

5.7 样品

5.7.1 采样点位和时间

按照 GB 18483、GB/T 16157、HJ/T 397 和其它相关标准要求进行

5.7.2 采样步骤

按照 GB/T 16157 的要求，测定烟气流量，确定采样嘴直径。选择合适的采样器，安装采样嘴及滤筒。采集油雾时选择玻璃纤维滤筒采样管，采集油烟时选择金属滤筒采样管。将采样管放入烟道内，采样 10 min。采样后将采集滤筒放入聚四氟乙烯套筒内。

5.7.3 样品保存

沿用 GB 18483-2001 附录 A 中相关内容：回实验室后，样品应尽快测定。样品若不能在 24 h 内测定，可在冰箱的冷藏室中 (≤ 4 $^{\circ}\text{C}$) 保存 7 天。

5.7.4 试样的制备

5.7.4.1 油烟试样的制备

沿用 GB 18483-2001 附录 A 中相关内容：在采样后的套筒中加入四氯乙烯溶剂 12 ml，旋紧套筒盖，将套筒置于超声波清洗器，超声清洗 10 min，萃取液转移至 25 ml 比色管，再加入 6 ml 四氯乙烯超声清洗 5 min，将萃取液转移至上述 25 ml 比色管。用少许四氯乙烯清洗滤筒及聚四氟乙烯套筒二次，清洗液一并转移至上述 25 ml 比色管，加入四氯乙烯至刻度标线，密封待测。

5.7.4.2 油雾试样的制备

将采样后的滤筒剪碎后置于 50 ml 烧杯中，用 25 ml 四氯乙烯在超声波清洗器中超声萃取 10 min，萃取液转移至 25 ml 比色管，密封待测。

5.8 分析步骤

5.8.1 仪器校正系数的测定

参照 HJ 637-2012 中相关内容确定仪器校正系数。

HJ 637-2012 中规定可采用姥鲛烷代替异辛烷、甲苯代替苯，以相同方法测定校正系数，但由于姥鲛烷不易购得，本标准没有规定用姥鲛烷代替异辛烷。

本标准增加了注的内容，即：红外分光光度计出厂时如果设定了校正系数，不必每次测定校正系数，当校正系数检验不合格时需重新测定校正系数。

按照技术审查会专家意见要求，油烟的测定由两波长改为三波长。

5.8.2 试样的测定

将制备好的试样置入 4 cm 石英比色皿中，盖上比色皿盖，以四氯乙烯为参比，于 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处测定其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ，按照下列公式或校准曲线计算油烟或油雾浓度。

$$\rho = X \times A_{2930} + Y \times A_{2960} + Z(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F}) \quad (1)$$

5.9 结果计算与表示

参考 HJ 637、GB 18483-2001 以及 GB/T 16157 相关内容。

当测定结果小于 100 mg/m^3 时，测定结果保留到小数点后 1 位；当测定结果大于等于 100 mg/m^3 时，测定结果保留三位有效数字。

5.9.1 油烟/油雾的浓度

油烟/油雾样品读取 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处吸光度，按照 5.8.1 中确定的 X 、 Y 、 Z 和 F 校正系数根据公式 (1) 或校准曲线计算油烟/油雾样品浓度 ρ_1 。

5.9.2 排放浓度计算

固定污染源废气中油烟/油雾的排放浓度 (mg/m^3) 按公式 (2) 进行计算。

$$\rho_{\text{排}} = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_{\text{nd}}} \quad (2)$$

式中： $\rho_{\text{排}}$ ——油烟（油雾）排放浓度 (mg/m^3)；

ρ_1 ——样品滤筒萃取液浓度 (mg/L)；

V_1 ——萃取液体积 (ml)；

V_{nd} ——标准状态下干烟气采样体积 (L)，其计算方法参考 GB/T 16157。

5.10 实验室内方法性能指标的确定

5.10.1 检出限和测定下限的确定

按照 HJ 168 附录 A 规定，空白试验中检测出目标物质按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限，编制组在实际采样过程中观测采样 10 min 的实际采样体积不固定，记录采样体积范围大致为 80-450 L，参照 GB 18483 编制组采用采样干体积为 125 L 计算方法检出限。

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

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

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

S —— n 次平行测定的标准偏差。

5.10.1.1 油烟方法检出限和测定下限

参照 GB 18483，编制组对采集 125 L 清洁空气的 7 个金属滤筒分别用 25 ml 四氯乙烯超声萃取并进行测定，结果见表 23。计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。

表 23 油烟检出限测定结果

单位：mg/m³

编号	测定结果
1	0.32
2	0.34
3	0.34
4	0.33
5	0.37
6	0.27
7	0.31
平均值	0.33
标准偏差 (SD)	0.03
检出限 (MDL)	0.1

方法检出限为 0.1 mg/m³，测定下限为 0.4 mg/m³。

5.10.1.2 油雾方法检出限和测定下限

参照 GB 18483，编制组对采集了 125 L 清洁空气的 7 个玻璃纤维滤筒分别用 25 ml 四氯乙烯超声萃取并进行测定，结果见表 24。计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。

表 24 油雾检出限测定结果

单位：mg/m³

编号	测定结果
1	0.11

2	0.13
3	0.12
4	0.07
5	0.12
6	0.04
7	0.15
平均值	0.11
标准偏差 (SD)	0.04
检出限 (MDL)	0.2

方法检出限为 0.2 mg/m³，测定下限为 0.8 mg/m³。

5.10.2 实验室内方法精密度和准确度的确定

5.10.2.1 实验室内油烟精密度

将空白金属滤筒分别加入油烟标准溶液，采集 125 L 清洁空气，制备成高中低三个浓度的平行样品，进行测定。计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。测定结果见表 25。

表 25 油烟精密度测定值

单位: mg/m³

编号	低浓度	中浓度	高浓度
1	0.38	2.07	17.4
2	0.42	2.08	17.5
3	0.38	2.13	16.9
4	0.39	2.11	17.4
5	0.46	2.11	16.8
6	0.42	2.14	17.0
平均值	0.41	2.11	17.2
标准偏差 SD	0.03	0.03	0.31
相对标准偏差 RSD, %	7.8	1.2	1.8

油烟相对标准偏差为 1.2 %~7.8 %。

5.10.2.2 实验室内油雾精密度

将空白玻璃纤维滤筒分别加入油雾标准溶液，采集 125 L 清洁空气，制备成高中低三个浓度的平行样品，进行测定。计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。测定结果见表 26。

表 26 油雾精密度测定值

单位: mg/m³

编号	低浓度	中浓度	高浓度
1	0.39	1.90	16.9
2	0.39	1.84	16.0
3	0.38	1.87	16.9
4	0.38	1.85	16.5
5	0.40	1.75	15.8

6	0.38	1.83	17.0
平均值	0.39	1.84	16.5
标准偏差 SD	0.01	0.05	0.51
相对标准偏差 RSD(%)	2.3	2.7	3.2

油雾相对标准偏差为 2.3 %~3.2 %。

5.10.2.3 实验室内油烟准确度

将空白金属滤筒分别加入实际油烟样品（某餐饮企业排气管道中油样品），采集 125 L 清洁空气，作为本底浓度样品，然后再加入一定浓度的实际油烟样品，采集 125 L 清洁空气，制备成高中低三个浓度的加标平行样品，进行测定，计算样品的加标回收率。测定结果见表 27。

表 27 油烟准确度测试数据

单位: mg/m³

加标浓度	样品本底浓度	加标后浓度	回收率 (%)
1.0	1.3	2.4	110
1.0	1.2	2.3	110
1.0	1.3	2.4	110
1.0	1.3	2.4	110
1.0	1.3	2.5	120
1.0	1.4	2.5	110
4.0	4.5	8.7	105
4.0	4.4	8.6	105
4.0	4.4	8.7	108
4.0	4.3	8.7	110
4.0	4.5	8.6	103
4.0	4.5	8.6	103
10.0	10.6	19.7	91.0
10.0	10.5	19.3	88.0
10.0	10.9	20.3	94.0
10.0	10.6	20.2	96.0
10.0	10.9	20.0	91.0
10.0	10.7	19.9	92.0

饮食业油烟加标回收率范围 88.0 %~120 %。

5.10.2.4 实验室内油雾准确度

将空白玻璃纤维滤筒分别加入实际油雾样品（某企业淬火油样品），采集 125 L 清洁空气，作为本底浓度样品，然后再加入一定浓度的实际油雾样品，采集 125 L 清洁空气，制备成高中低三个浓度的加标平行样品，进行测定，计算样品的加标回收率。测定结果见表 28。

表 28 油雾准确度测试数据

单位: mg/m³

加标浓度	样品本底浓度	加标后浓度	回收率 (%)
1.0	0.9	1.7	80.0
1.0	0.9	1.8	90.0
1.0	0.8	1.8	100

1.0	0.8	1.7	90.0
1.0	0.9	1.8	90.0
1.0	0.9	1.8	90.0
4.0	3.5	7.1	90.0
4.0	3.7	7.1	85.0
4.0	3.6	7.0	85.0
4.0	3.5	7.2	92.5
4.0	3.6	7.0	85.0
4.0	3.7	7.2	87.5
10.0	8.3	16.6	83.0
10.0	9.0	17.2	82.0
10.0	9.1	17.5	84.0
10.0	8.6	17.1	85.0
10.0	8.8	17.0	82.0
10.0	8.7	17.3	86.0

油雾加标回收率范围 80.0 %~100 %。

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 空白试验

空白试验的测定值应小于方法检出限。实际样品测定后，用四氯乙烯再次萃取采样滤筒，萃取液结果小于方法检出限，说明一般样品滤筒无需专门清洗，但采样时应带一个空白滤筒，空白试验结果需小于方法检出限。具体结果见表 29。

表 29 金属滤筒空白测定结果

单位: mg/m³

滤筒	填充玻璃珠的金属滤筒			填充不锈钢纤维的金属滤筒		
	1	2	3	1	2	3
样品测值	5.2	0.3	0.4	4.7	4.5	11.8
滤筒测毕后空白测值	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
滤筒测毕后空白复测值	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2

5.11.2 校准

每批样品均应进行校正系数的检验，如果测定值与配制值的相对误差在±10%以内，则校正系数可采用，否则需查找原因，重新测定校正系数并校准仪器或重新配制检验校正系数用的标准溶液。校正系数检验标准溶液的配制与测定见附录 A。附录 A 内容如下：

分别量取 2.00 ml、5.00 ml、20.0 ml 和 50.0 ml 浓度为 100 mg/L 的油烟标准使用液或油雾标准使用液于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯定容，摇匀，油烟或油雾标准溶液的浓度分别为 2.00 mg/L、5.00 mg/L、20.0 mg/L 和 50.0 mg/L。

用四氯乙烯做参比溶液，使用 4cm 比色皿，于 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 处分别测量 2.00 mg/L、5.00 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 和 100 mg/L 油烟或油雾标准溶液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ，按照公式（1）计算测定浓度。

5.12 废物处理

实验中产生的所有废物（包括检测后的残液）应置于容器中密闭保存，委托有资质的单位回收处理。

5.13 注意事项

（1）由于不同厂家生产的四氯乙烯以及同厂家不同批次四氯乙烯的空白扫描有差异，所以尽量使用同批次四氯乙烯。使用不同批次四氯乙烯时，如果校正系数检验测定值与标准值的相对误差超过 10%，需重新配制标准贮备液和使用液。

（2）新购置金属滤筒可能油含量较高，需用溶剂多次洗涤，或用洗涤剂洗涤，或 400℃灼烧 1 h，测值低于方法检出限后方可使用。新购置金属滤筒处理结果见表 30-表 32。

表 30 新金属滤筒多次清洗测定结果

单位：mg/m³

滤筒号	填充玻璃珠的金属滤筒					填充不锈钢纤维的金属滤筒				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
第一次	8.1	6.4	1.5	2.5	1.9	17.3	9.6	4.3	21.5	13.0
第二次	0.9	0.9	0.5	0.7	0.9	2.6	1.0	0.5	1.6	0.8
第三次	0.5	0.7	0.5	0.4	0.4	0.8	0.7	0.6	0.8	0.4
第四次	0.5	0.7	0.5	0.2	0.2	0.4	0.3	0.4	0.3	0.2
第五次	0.2	0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.3
次日复测	0.2	0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2

注：前五次为第一天清洗记录，滤筒风干后静置一夜，第二天重复清洗步骤记录滤筒清洗结果。

表 30 结果表明，有的新滤筒用四氯乙烯溶剂洗 6 次后也高于方法检出限。

表 31 新金属滤筒灼烧后测定结果

单位：mg/m³

滤筒号	填充玻璃珠的金属滤筒			填充不锈钢纤维的金属滤筒		
	1	2	3	1	2	3
第一次	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
第二次	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
次日复测	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2

表 31 结果表明，新购进金属滤筒经 400℃灼烧 1 h 后，空白结果低于方法检出限。

编制组利用稀释洗涤剂超声新购进金属滤筒 10 min，然后清水冲洗，甩干后 105℃烘干，检测滤筒空白，结果见表 32。

表 32 新金属滤筒洗涤剂清洗后测定结果

单位：mg/m³

滤筒号	填充玻璃珠的金属滤筒	填充不锈钢纤维的金属滤筒
-----	------------	--------------

	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
第一次	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.8	0.6	0.5	1.2	0.6
第二次	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
次日复测	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2

表 32 结果表明，新购进金属滤筒经稀释洗涤剂超声清洗并烘干后空白结果低于方法检出限。

5.14 检验校正系数的标准溶液

分别量取 2.00 ml、5.00 ml、20.0 ml 和 50.0 ml 浓度为 100 mg/L 的油烟标准使用液或油雾标准使用液于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯定容，摇匀，油烟或油雾标准溶液的浓度分别为 2.00 mg/L、5.00 mg/L、20.0 mg/L 和 50.0 mg/L。

用四氯乙烯做参比溶液，使用 4 cm 比色皿，于 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处分别测量 2.00 mg/L、5.00 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 和 100 mg/L 油烟或油雾标准溶液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ，按照公式（1）计算测定浓度。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及验证人员

邀请六家有实验室资质认定资格的单位参加方法验证，参加验证的单位情况见表 33。

表 33 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	单位
王允	女	38	高工	化学工程与工艺	15 年	辽宁省环境监测实验中心
王永芝	女	50	研究员	化学	20 年	长春市环境监测中心站
邓宇杰	女	44	主任	环境工程	20 年	吉林市环境监测站
刘洋	男	32	工程师	应用化学	9 年	鞍山市环境监测中心站
李经纬	男	32	工程师	环境科学	8 年	黑龙江省环境监测中心站
贾立明	男	37	高级工程师	应用化学	12 年	黑龙江省环境监测中心站
白旭东	男	26	助理工程师	应用化学	4	营口市环境监测中心站

6.1.2 仪器设备

选择市场上在售的多家主流仪器参加方法验证。

6.1.3 验证样品

6.1.3.1 检出限用验证样品

各实验室用七个空白滤筒分别采集 125 L 清洁空气，经四氯乙烯萃取后平行测定。

6.1.3.2 精密度用验证样品

编制组用空白滤筒加高中低三个浓度的油烟和油雾标准样品，采集 125 L 清洁空气后用四氯乙烯萃取，制备成统一样品，分发给各验证实验室。

6.1.3.3 准确度用验证样品

编制组用空白滤筒加高中低三个浓度的油烟（某饭店油样）和油雾实际样品（某企业淬火油油样），采集 125 L 清洁空气后用四氯乙烯萃取，制备成统一样品，分发给各验证实验室。

6.2 方法验证过程

各验证单位按照本标准准备实验用品。在方法验证前，参加验证的操作人员均熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤均符合方法相关要求。2017 年 11 月~2018 年 3 月各实验室完成了补充的方法验证并提交了方法验证报告。

《方法验证报告》见附件。

6.3 方法验证结论

六家实验室验证结果表明，当萃取剂为 25 ml，采样量为 125 L 时，油烟和油雾的方法检出限均为 0.2 mg/m³，测定下限为 0.8 mg/m³。

6 家实验室对浓度为 0.4 mg/m³、2.0 mg/m³ 和 18.0 mg/m³ 三个统一实际油烟样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 3.8 %~11.3 %、1.6 %~2.6 % 和 0.9 %~1.6 %；实验室间相对标准偏差分别为 11.1 %、5.8 % 和 3.1 %；重复性限分别为 0.08 mg/m³、0.11 mg/m³ 和 0.62 mg/m³；再现性限分别为 0.17 mg/m³、0.34 mg/m³ 和 0.95 mg/m³。6 家实验室对浓度约为 0.4 mg/m³、2.0 mg/m³ 和 18.0 mg/m³ 三个统一实际油雾样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 3.8 %~7.7 %、1.7 %~2.9 % 和 2.6 %~4.6 %；实验室间相对标准偏差分别为 1.0 %、3.4 % 和 2.4 %；重复性限分别为 0.06 mg/m³、0.11 mg/m³ 和 1.62 mg/m³；再现性限分别为 0.34 mg/m³、0.20 mg/m³ 和 1.85 mg/m³。

6 家实验室分别对浓度为 1.0 mg/m³、4.0 mg/m³ 和 10.0 mg/m³ 的油烟和油雾统一实际样品进行加标测定，油烟加标回收率分别为：88.2 %~119 %，96.7 %~105 %，83.2 %~93.6 %，加标回收率最终值分别为：(103±20.4) %，(102±5.8) %，(86.9±7.6) %；油雾加标回收率分别为：85.2 %~90.1 %，87.3 %~95.1 %，82.9 %~91.2 %；加标回收率最终值分别为：(87.9±4.0) %，(90.2±5.6) %，(86.4±5.6) %。

方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

7 对专家意见的落实情况

7.1 标准开题论证会专家意见的落实情况

2014年3月，在北京进行了标准的开题论证会。论证会给出的专家意见落实如下：

1、明确本标准适用范围为固定污染源油烟的测定，注意与相关环境保护标准的衔接；

落实情况：已落实。按照专家意见，本标准适用于固定污染源油烟和油雾的测定，排放标准补充了《山东省地方标准 饮食业油烟排放标准》（DB 37/597-2006）、《轧钢工业大气污染物排放标准》（GB 28665-2012）和浙江省地方标准《纺织染整工业大气污染物排放标准》（DB 33/962-2015），检出限符合相关标准要求。

2、本标准采用四氯乙烯为萃取剂，检测方法采用三波长红外分光光度法；

落实情况：已落实。

3、通过比对试验确定标准油品的组分及配比；

落实情况：已落实。进行了多种油品的实验。

4、给出四氯乙烯的提纯方法及质量控制指标；

落实情况：已落实。根据环保部组织的多次会议精神，四氯乙烯提纯由全国化学试剂站组织试剂厂家执行，质量控制指标已得到国内主要化学试剂厂的认可，总站也组织了几家编制单位进行了实验验证，按照广东省水质石油类测定标准专家审议会意见，标准不列提纯方法，只列技术指标。

5、选择典型的有代表性的固定污染源进行实验室内方法验证；

落实情况：已落实。选择某饭店实际油烟样品和某企业淬火油样品进行了实验室内和实验室间方法验证。

6、按照 HJ 168-2010 和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

落实情况：已落实。

7.2 标准征求意见稿技术审查会专家意见的落实情况

2017年3月16日，环保部科技司在北京组织了征求意见稿的技术审查会，专家意见落实情况如下：

1、将方法名称改为《固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法》；

落实情况：已落实。

2、确定测定油烟的统一油标，确定滤筒的类型和质控要求，明确萃取溶剂的保存条件，增加四氯乙烯稳定性的说明；

落实情况：已落实。油标统一为花生油，油烟滤筒为金属滤筒，油雾滤筒为玻璃纤维滤筒，要求滤筒做空白试验，空白试验结果要小于方法检出限；根据环保部组织的多次会议精神，四氯乙烯提纯由全国化学试剂站组织试剂厂家执行，质量控制指标已得到国内主

要化学试剂厂的认可，总站也组织了几家编制单位进行了实验验证，按照广东省水质石油类测定标准专家审议会意见，标准不列提纯方法，只列技术指标。。

3、细化样品采集和保存的要求，萃取溶剂定容后测定，将油烟两波段测定改为三波段测定；

落实情况：已落实。

4、根据修改内容完善编制说明和标准文本，进一步规范文本格式。

落实情况：已落实。

8 与开题报告的差异说明

增加了油雾监测部分。根据开题专家意见，考虑到本方法同时适用于油烟和油雾检测，所以，在新标准中加入了油雾监测部分。根据征求意见稿技术审查会专家意见，将标题改为《固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法》。

9 参考文献

- [1] Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. 2003.
- [2] Use of ozone depleting substances in laboratories Copenhagen [C]. 2003,516.
- [3] ISO 9377-2 Water quality-Determination of hydrocarbon oil in water-Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography [S].
- [4] EPA 8015B Nonhalogenated Organics Using GC/FID [S].
- [5].Ramsey ED.Sustainable oil-in-water analysis using a supercritical fluid carbon dioxide extraction system directly interfaced with infrared spectroscopy [J]. Environ Sci (China).2010, 22:1462-1468.
- [6] IP 426 Determination of The Oil Content of Effluent Water - Extraction And Infra-Red Spectrometric Method [S].
- [7] 国家环保总局空气和废气监测分析方法编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 第四版. 北京:中国环境科学出版社,2003.
- [8] 国家环保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(增补版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [9] 《饮食业油烟(试行)排放标准》(GB 18483-2001) [S].
- [10] 《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996) [S].
- [11] 《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2012) [S].
- [12] 谭晓风等.厨房烹调油烟的有机物定性定量GC/MS分析 [J].质谱学报, 2003, 24:270-274.
- [13] 余珠花.气相色谱法中油脂脂肪酸衍生化方法及其选择 [J].粮食加工, 2004,6:64-66.
- [14] 楼献文等.油脂中脂肪酸的气相毛细管色谱法分析 [J].色谱, 1993, 11:346.
- [15] 孟哲等.快速气相色谱法测定食用油中的未衍生化长链脂肪酸 [J].色谱, 2007, 25:254-257.

- [16] 李超,李宝铖. 关于油烟监测中若干问题的讨论 [J].广州环境科学, 2008, 23:24-25.
- [17] 王玉亮.餐饮业油烟监测质量保证与控制 [J].青海环境, 2005, 3:113-114.
- [18] 徐子优.为履行“国际公约”改进红外法测定水中油萃取技术探讨 [J].化学试剂, 2012, 34:481-484.
- [19] 郑健等.环境样品中矿物油监测常用萃取剂及其纯化和回收 [J].中国环境监测, 2002, 18:15-20.
- [20] 黄文青等.四氯乙烯替代四氯化碳作为油类萃取剂的研究 [J].上海环境科学, 2003, 22: 49-51+56-69.
- [21] 黄钟霆等.红外分光光度法测定水体中石油类及萃取剂的选择 [J].光谱实验室, 2010, 27: 655-657.
- [22] 郑健等.用于水中矿物油测定的新型萃取剂 [J].高等学校化学学报,2003, 24:221-225.
- [23] 谢争, 徐非, 赵春. S-316 提取剂测定水中石油类 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14: 24-25.
- [24] 周艳红, 李凌波.废水中萃取性石油烃的测定 [J].石油炼制与化工, 2012, 43:88-92.
- [25] 熊杰等.四氯乙烯代替四氯化碳测定水中油类物质初探 [J].四川环境, 2011,30: 47-50.
- [26] 《海洋监测规范》(HY 003.4-91) [S].
- [27] 叶清平.二硫化碳试剂提纯方法的改进 [J].第三届浙江中西部科技论文集, 2006, 11: 424-426.
- [28] 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2004) [S].
- [29] 《环境保护产品技术要求 便携式饮食油烟检测仪》(HJ 2526-2012) [S].
- [30] 《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012) [S].
- [31] 《烟尘采样器技术条件》(HJ/T 48-1999) [S].
- [32] 《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007) [S].
- [33] 郭冬梅,操基玉等.厨房空气中烹调油烟有害成分的测定和分析 [J]. 中华疾病控制杂志, 2010, 14:142-145.
- [34]汪晶,和德科,汪尧衢.环境评价数据手册——有毒物质鉴定值 [M].北京:化学工业出版社, 1988 .

附

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法

项目主编单位：大连市环境监测中心

验证单位：辽宁省环境监测实验中心、长春市环境监测中心
站、吉林市环境监测站、鞍山市环境监测中心站、黑龙江省环境监
测中心站、营口市环境监测中心站

项目负责人及职称：石文静 高级工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街58号 电话：13478617499

报告编写人及职称：石文静 高级工程师

报告日期：2018 年 3 月 11 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）规定，组织 6 家以上有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度第主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。参加验证的实验室有：辽宁省环境监测实验中心、长春市环境监测中心站、吉林市环境监测站、鞍山市环境监测中心站、黑龙江省环境监测中心站和营口市环境监测中心站。

1.原始监测数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限
辽宁省环境监测实验中心	王允	女	38	高工	化学工程 与工艺	15 年
长春市环境监测中心站	王永芝	女	50	研究员	化学	20 年
吉林市环境监测站	邓宇杰	女	44	主任	环境工程	20 年
鞍山市环境监测中心站	刘洋	男	32	工程师	应用化学	9 年
黑龙江省环境监测中心站	李经纬	男	32	工程师	环境科学	8 年
黑龙江省环境监测中心站	贾立明	男	37	高级工程师	应用化学	12 年
营口市环境监测中心站	白旭东	男	26	助理工程师	应用化学	4 年

表 1-2 使用仪器情况登记表

单位	仪器厂家/仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
辽宁省环境监测实验中心	北京华夏科创仪器技术有限公司 红外分光测油仪	OIL460	07461251	良好
长春市环境监测中心站	吉林吉光科技有限责任公司 红外分光测油仪	JDS- 106U+	07076U001	良好
吉林市环境监测站	吉林吉光科技有限责任公司 红外分光测油仪	JLBG-126	1407126095	良好
鞍山市环境监测中心站	吉林吉光科技有限责任公司 红外分光测油仪	JLBG-129	1606129100	良好
黑龙江省环境监测中心站	吉林吉光科技有限责任公司 红外分光测油仪	JLBG-129	15081290103	良好
营口市环境监测中心站	吉林欧伊尔环保科技发展有限公司 红外分光测油仪	F2000-2	OER21313	良好

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

单位名称	名称	生产厂家	试剂级别
辽宁省环境监测实验中心	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司	环保 IR
长春市环境监测中心站	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司	环保 IR
吉林市环境监测站	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司	环保 IR
鞍山市环境监测中心站	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司	环保 IR
黑龙江省环境监测中心站	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司	环保 IR
营口市环境监测中心站	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司	环保 IR

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

1.2.1 油烟检出限

根据 HJ 168 的检出限确定方法，参照 GB 18483 萃取对 7 个金属滤芯滤筒分别超声萃取，收集萃取液于 25 ml 比色管中。三波段测试分析并记录结果，按照采样 125 L 计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限。检出限原始数据见表 1-4。

表 1-4 油烟方法检出限测试数据表

单位: mg/m³

平行样品编号		实验室号					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	1	0.199	0.131	0.203	0.192	0.214	0.221
	2	0.194	0.167	0.243	0.185	0.242	0.179
	3	0.236	0.167	0.186	0.131	0.251	0.202
	4	0.235	0.134	0.171	0.156	0.193	0.223
	5	0.211	0.174	0.175	0.198	0.276	0.167
	6	0.211	0.168	0.207	0.131	0.243	0.193
	7	0.201	0.225	0.230	0.159	0.169	0.242
平均值		0.212	0.167	0.202	0.165	0.227	0.204
标准偏差		0.017	0.031	0.027	0.028	0.037	0.026
<i>t</i> 值		3.143					
检出限 (mg/m ³)		0.05	0.10	0.09	0.09	0.12	0.08

1.2.2 油雾检出限

根据 HJ 168 的检出限确定方法，对 7 个处理后的玻璃纤维滤筒分别利用 25 ml 四氯乙烯超声 10 min。采取三波段测试萃取液并记录结果，按照采样 125 L 计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限。检出限原始数据见表 1-5。

表 1-5 油雾方法检出限测试数据表

单位: mg/m^3

平行样品编号		实验室号					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	1	0.177	0.223	0.087	0.264	0.071	0.152
	2	0.193	0.159	0.069	0.255	0.171	0.115
	3	0.162	0.225	0.063	0.313	0.113	0.147
	4	0.152	0.178	0.073	0.269	0.127	0.139
	5	0.141	0.245	0.103	0.244	0.124	0.091
	6	0.113	0.227	0.136	0.302	0.144	0.073
	7	0.127	0.206	0.133	0.300	0.113	0.107
平均值		0.152	0.209	0.095	0.278	0.123	0.118
标准偏差		0.028	0.030	0.030	0.027	0.031	0.030
t 值		3.143					
检出限 (mg/m^3)		0.09	0.10	0.09	0.08	0.10	0.09

注: 最低检出浓度以萃取剂为 25 ml, 采样体积为 125 L 计算。

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 油烟精密度验证方案

将 6 个空白滤筒分别加入 50 μg 油烟统一实际样品, 抽取 125 L 清洁空气, 萃取测定, 计算浓度为 0.4 mg/m^3 的油烟样品平均值、标准偏差及相对标准偏差。同样道理计算浓度为 2.0 mg/m^3 和 18.0 mg/m^3 的油烟样品平均值、标准偏差及相对标准偏差。

1.3.2 油雾精密度验证方案

将 6 个空白滤筒分别加入 50 μg 油雾统一实际样品, 抽取 125 L 清洁空气, 然后用 25 ml 四氯乙烯分超声萃取 10 min, 测试萃取液, 计算浓度为 0.4 mg/m^3 的油雾样品平均值、标准偏差及相对标准偏差。同样道理计算浓度约为 2.0 mg/m^3 和 18.0 mg/m^3 的油雾样品平均值、标准偏差及相对标准偏差。

表 1-6 油烟精密度测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

编号	低浓度（约 0.4）	中浓度（约 2.0）	高浓度（约 18.0）
1	0.467	2.187	17.62
2	0.530	2.201	17.57
3	0.527	2.062	17.48
4	0.502	2.197	17.28
5	0.475	2.213	17.38
6	0.503	2.205	17.18
平均值	0.501	2.178	17.42
SD	0.026	0.057	0.170
RSD, %	5.2	2.6	1.0

表 1-7 油烟精密度测试数据

验证单位：长春市环境监测中心站

测试日期：2018 年 3 月

单位：mg/m³

编号	低浓度（约 0.4）	中浓度（约 2.0）	高浓度（约 18.0）
1	0.398	2.069	17.47
2	0.406	2.085	17.60
3	0.371	2.107	17.32
4	0.387	2.136	17.20
5	0.413	2.023	17.81
6	0.388	2.119	17.72
平均值	0.394	2.090	17.52
SD	0.01	0.04	0.23
RSD, %	3.8	1.9	1.3

表 1-8 油烟精密度测试数据

验证单位：吉林市环境监测站

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

编号	低浓度（约 0.4）	中浓度（约 2.0）	高浓度（约 18.0）
1	0.442	2.069	17.65
2	0.419	2.085	17.59
3	0.402	2.108	17.80
4	0.387	2.112	17.60
5	0.422	2.147	17.60
6	0.399	2.159	17.01
平均值	0.412	2.113	17.54
SD	0.02	0.03	0.27
RSD, %	4.8	1.6	1.6

表 1-9 油烟精密度测试数据

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

编号	低浓度（约 0.4）	中浓度（约 2.0）	高浓度（约 18.0）
1	0.432	1.911	17.21
2	0.466	1.852	17.60
3	0.439	1.880	17.12
4	0.470	1.801	17.31
5	0.467	1.793	17.11
6	0.431	1.852	17.2
平均值	0.451	1.851	17.2
SD	0.02	0.05	0.19
RSD, %	4.1	2.5	1.1

表 1-10 油烟精密度测试数据

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

编号	低浓度（约 0.4）	中浓度（约 2.0）	高浓度（约 18.0）
1	0.540	2.069	17.73
2	0.579	2.023	17.64
3	0.548	2.131	17.80
4	0.567	2.108	17.56
5	0.433	2.123	17.81
6	0.466	2.103	17.40
平均值	0.522	2.093	17.66
SD	0.06	0.04	0.16
RSD, %	11.3	1.9	0.9

表 1-11 油烟精密度测试数据

验证单位：营口市环境监测中心站

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

编号	低浓度（约 0.4）	中浓度（约 2.0）	高浓度（约 18.0）
1	0.420	2.133	18.21
2	0.431	2.206	17.81
3	0.455	2.113	18.21
4	0.398	2.135	17.74
5	0.466	2.207	17.73
6	0.430	2.179	18.20
平均值	0.433	2.162	17.99
SD	0.02	0.04	0.25
RSD, %	5.6	1.9	1.4

表 1-12 油雾精密度测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

编号	低浓度 (约 0.4)	中浓度 (约 2.0)	高浓度 (约 18.0)
1	0.367	1.851	16.62
2	0.345	1.826	16.46
3	0.370	1.757	17.02
4	0.387	1.827	15.85
5	0.374	1.799	16.04
6	0.383	1.842	16.60
平均值	0.371	1.817	16.43
SD	0.01	0.03	0.43
RSD, %	4.0	1.9	2.6

表 1-13 油雾精密度测试数据

验证单位：长春市环境监测中心站

测试日期：2018 年 3 月

单位：mg/m³

编号	低浓度 (约 0.4)	中浓度 (约 2.0)	高浓度 (约 18.0)
1	0.359	1.842	16.25
2	0.367	1.795	16.47
3	0.367	1.864	15.81
4	0.383	1.827	15.67
5	0.371	1.771	16.31
6	0.402	1.802	16.96
平均值	0.375	1.82	16.25
SD	0.02	0.03	0.46
RSD, %	4.1	1.9	2.9

表 1-14 油雾精密度测试数据

验证单位：吉林市环境监测站

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

编号	低浓度 (约 0.4)	中浓度 (约 2.0)	高浓度 (约 18.0)
1	0.367	1.692	16.65
2	0.371	1.771	16.61
3	0.395	1.773	17.12
4	0.371	1.673	15.21
5	0.407	1.772	16.40
6	0.380	1.794	17.01
平均值	0.382	1.746	16.50
SD	0.02	0.05	0.69
RSD, %	4.1	2.9	4.2

表 1-15 油雾精密度测试数据

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

编号	低浓度 (约 0.4)	中浓度 (约 2.0)	高浓度 (约 18.0)
1	0.378	1.871	16.65
2	0.359	1.898	17.14
3	0.402	1.896	16.71
4	0.383	1.921	16.64
5	0.373	1.913	15.25
6	0.371	1.787	17.54
平均值	0.378	1.881	16.65
SD	0.01	0.05	0.77
RSD, %	3.8	2.6	4.6

表 1-16 油雾精密度测试数据

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

编号	低浓度 (约 0.4)	中浓度 (约 2.0)	高浓度 (约 18.0)
1	0.370	1.759	15.81
2	0.371	1.769	16.31
3	0.414	1.763	17.06
4	0.401	1.779	15.81
5	0.360	1.795	16.25
6	0.367	1.707	16.64
平均值	0.380	1.762	16.31
SD	0.02	0.03	0.49
RSD, %	5.7	1.7	3.0

表 1-17 油雾精密度测试数据

验证单位：营口市环境监测中心站

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

编号	低浓度 (约 0.4)	中浓度 (约 2.0)	高浓度 (约 18.0)
1	0.360	1.787	16.25
2	0.402	1.723	15.83
3	0.367	1.643	15.55
4	0.343	1.727	15.50
5	0.379	1.702	14.65
6	0.423	1.683	15.27
平均值	0.379	1.711	15.51
SD	0.03	0.05	0.54
RSD, %	7.7	2.8	3.5

1.4 方法准确度测试数据

1.4.1 油烟准确度

将 12 个空白滤筒分别加入 125 μg 的油烟统一实际样品，抽取清洁空气 125 L。再将其中 6 个滤筒分别加入 125 μg 的油烟标准油，抽取清洁空气 125 L。6 个一次加标样品作为本底样品，6 个二次加标样品作为加标样品。12 个样品经四氯乙烯萃取后测定，计算浓度水平为 1.0 mg/m^3 的油烟样品加标回收率。同样步骤测定浓度水平为 4.0 mg/m^3 和 10.0 mg/m^3 的油烟样品加标回收率。

1.4.2 油雾准确度

将 12 个空白滤筒分别加入 125 μg 的油雾统一实际样品，抽取清洁空气 125 L。再将其中 6 个滤筒分别加入 125 μg 的油雾标准油，抽取清洁空气 125 L。6 个一次加标样品作为本底样品，6 个二次加标样品作为加标样品。12 个样品经四氯乙烯萃取后测定，计算浓度水平为 1.0 mg/m^3 的油雾样品加标回收率。同样步骤测定浓度水平为 4.0 mg/m^3 和 10.0 mg/m^3 的油雾样品加标回收率。

表 1-18 油烟准确度测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心
测试日期：2018 年 2 月
单位： mg/m^3

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	1.46	2.39	4.24	8.64	10.64	19.62
	2	1.45	2.37	4.27	8.69	10.54	19.41
	3	1.44	2.37	4.49	8.62	10.65	19.51
	4	1.44	2.28	4.56	8.51	10.25	19.18
	5	1.42	2.26	4.21	8.25	10.41	19.25
	6	1.42	2.26	4.27	8.61	10.34	18.87
平均值		1.14	1.44	2.32	4.34	8.55	10.47
标准偏差 S_i		0.07	0.02	0.06	0.15	0.16	0.17
相对标准偏差 RSD (%)		6.2	1.1	2.6	3.4	1.8	1.6
加标浓度 (mg/m^3)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		88.2		105		88.4	

表 1-19 油烟准确度测试数据

验证单位：长春市环境监测中心站
测试日期：2018 年 3 月
单位： mg/m^3

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	1.12	2.27	4.21	8.60	10.27	19.11
	2	1.20	2.12	4.41	8.20	10.49	19.61
	3	1.08	2.20	4.37	8.11	10.32	18.42
	4	1.04	2.11	4.43	8.05	10.60	19.30
	5	1.21	2.19	4.60	8.31	10.38	19.41
	6	1.18	2.20	4.51	8.47	10.45	18.72
平均值		1.14	2.18	4.42	8.29	10.42	19.10
标准偏差 S_i		0.07	0.06	0.13	0.21	0.12	0.45
相对标准偏差 RSD (%)		6.2	2.7	3.0	2.6	1.2	2.4
加标浓度 (mg/m^3)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		104		96.7		86.8	

表 1-20 油烟准确度测试数据

验证单位: 吉林市环境监测站

测试日期: 2018 年 2 月

单位: mg/m^3

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	1.03	2.13	4.27	8.73	10.41	19.62
	2	1.19	2.31	4.41	8.61	10.22	18.61
	3	1.07	2.27	4.38	8.58	10.47	19.01
	4	1.21	2.27	4.39	8.60	10.45	19.26
	5	1.19	2.31	4.41	8.21	10.51	19.04
	6	1.07	2.20	4.43	8.40	10.60	18.81
平均值		1.13	2.25	4.38	8.52	10.44	19.06
标准偏差 S_i		0.08	0.07	0.06	0.18	0.13	0.35
相对标准偏差 RSD (%)		6.9	3.1	1.3	2.2	1.2	1.8
加标浓度 (mg/m^3)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		112		103		86.1	

表 1-21 油烟准确度测试数据

验证单位: 鞍山市环境监测中心站

测试日期: 2018 年 2 月

单位: mg/m^3

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	1.23	2.32	4.26	8.60	10.41	19.80
	2	1.24	2.28	4.26	8.52	10.33	19.76
	3	1.18	2.32	4.38	8.30	10.35	20.00
	4	1.07	2.14	4.40	8.26	10.25	19.70
	5	1.13	2.00	4.22	8.20	10.41	19.56
	6	1.20	2.26	4.26	8.22	10.29	19.40
平均值		1.18	2.22	4.30	8.35	10.34	19.70
标准偏差 S_i		0.06	0.13	0.07	0.17	0.06	0.21
相对标准偏差 RSD (%)		5.4	5.7	1.7	2.0	0.6	1.0
加标浓度 (mg/m^3)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		104		101		93.6	

表 1-22 油烟准确度测试数据

验证单位: 黑龙江省环境监测中心站

测试日期: 2018 年 2 月

单位: mg/m^3

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	1.28	2.25	4.28	8.47	10.43	18.65
	2	1.16	2.30	4.40	8.30	10.32	19.02
	3	1.14	2.31	4.32	8.25	10.60	18.72
	4	1.23	2.32	4.27	8.53	10.20	18.65
	5	1.24	2.27	4.32	8.40	10.41	18.61
	6	1.27	2.27	4.40	8.60	10.40	18.66
平均值		1.22	2.29	4.33	8.43	10.39	18.72
标准偏差 S_i		0.06	0.03	0.06	0.13	0.13	0.15
相对标准偏差 RSD (%)		4.9	1.2	1.4	1.6	1.3	0.8
加标浓度 (mg/m^3)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		107		102		83.2	

表 1-23 油烟准确度测试数据

验证单位：营口市环境监测中心站
 测试日期：2018 年 2 月
 单位：mg/m³

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	1.14	2.20	4.47	8.73	10.21	18.25
	2	1.22	2.19	4.21	8.42	10.61	19.17
	3	1.26	2.27	4.47	8.65	10.60	18.65
	4	1.23	2.19	4.33	8.63	10.40	19.21
	5	1.19	2.21	4.32	8.65	10.47	18.73
	6	1.25	2.11	4.41	8.21	10.65	19.01
平均值		1.22	2.19	4.37	8.55	10.49	18.84
标准偏差 S_i		0.05	0.05	0.10	0.19	0.17	0.36
相对标准偏差 RSD (%)		3.7	2.2	2.3	2.3	1.6	1.9
加标浓度 (mg/m ³)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		97.0		104		83.5	

表 1-24 油雾准确度测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心
 测试日期：2018 年 2 月
 单位：mg/m³

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	0.90	1.73	3.67	7.40	8.73	17.27
	2	0.95	1.77	3.53	7.07	9.03	17.47
	3	0.93	1.83	3.62	6.94	9.41	17.51
	4	0.87	1.70	3.52	7.44	8.64	17.63
	5	0.88	1.78	3.66	7.05	8.76	17.51
	6	0.91	1.77	3.52	7.03	8.77	17.71
平均值		0.91	1.76	3.59	7.15	8.89	17.52
标准偏差 S_i		0.03	0.04	0.07	0.21	0.29	0.15
相对标准偏差 RSD (%)		2.1	3.0	2.0	2.7	1.9	1.1
加标浓度 (mg/m ³)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		85.6		89.1		86.3	

表 1-25 油雾准确度测试数据

验证单位：长春市环境监测中心站
 测试日期：2018 年 3 月
 单位：mg/m³

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	0.97	1.84	4.07	7.31	9.91	17.91
	2	0.98	1.86	4.20	7.87	9.92	18.00
	3	0.87	1.77	4.20	7.80	9.82	19.05
	4	0.85	1.83	4.23	7.78	10.00	18.72
	5	0.87	1.71	4.25	7.65	9.81	18.21
	6	0.87	1.73	4.34	7.83	9.82	18.00
平均值		0.90	1.79	4.22	7.71	9.88	18.31
标准偏差 S_i		0.06	0.06	0.09	0.21	0.08	0.46
相对标准偏差 RSD (%)		6.2	3.5	2.0	2.7	0.8	2.5
加标浓度 (mg/m ³)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		88.6		87.3		84.3	

表 1-26 油雾准确度测试数据

验证单位: 吉林市环境监测站
 测试日期: 2018 年 2 月
 单位: mg/m³

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	0.86	1.76	3.53	7.13	9.35	17.35
	2	0.86	1.71	3.50	7.25	8.64	17.08
	3	0.91	1.84	3.59	7.05	8.51	17.25
	4	0.81	1.67	3.61	7.15	8.67	17.39
	5	0.81	1.72	3.65	7.19	8.51	17.27
	6	0.95	1.83	3.57	6.86	8.87	17.99
平均值		0.87	1.76	3.57	7.11	8.76	17.39
标准偏差 S_i		0.06	0.07	0.05	0.14	0.32	0.31
相对标准偏差 RSD (%)		6.6	3.9	1.5	1.9	3.6	1.8
加标浓度 (mg/m ³)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		88.9		88.3		86.3	

表 1-27 油雾准确度测试数据

验证单位: 鞍山市环境监测中心站
 测试日期: 2018 年 2 月
 单位: mg/m³

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	0.78	1.64	3.53	7.45	9.42	19.27
	2	0.87	1.71	3.52	7.45	9.67	19.13
	3	0.83	1.73	3.45	6.73	9.83	19.27
	4	0.91	1.74	3.42	7.32	9.31	18.24
	5	0.82	1.65	3.46	7.03	9.13	17.79
	6	0.80	1.65	3.40	6.73	8.88	17.26
平均值		0.84	1.69	3.46	7.12	9.37	18.50
标准偏差 S_i		0.05	0.05	0.05	0.34	0.35	0.86
相对标准偏差 RSD (%)		5.7	2.8	1.5	4.7	3.7	4.6
加标浓度 (mg/m ³)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		85.2		91.4		91.2	

表 1-28 油雾准确度测试数据

验证单位: 黑龙江省环境监测中心站
 测试日期: 2018 年 2 月
 单位: mg/m³

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	0.83	1.83	3.52	7.48	9.34	17.97
	2	0.75	1.71	3.50	7.43	9.01	17.22
	3	0.81	1.67	3.59	7.36	8.53	16.55
	4	0.80	1.62	3.48	7.37	8.59	16.87
	5	0.84	1.71	3.45	7.07	8.89	17.08
	6	0.86	1.76	3.39	7.06	8.66	17.05
平均值		0.82	1.72	3.49	7.29	8.84	17.13
标准偏差 S_i		0.04	0.07	0.07	0.18	0.31	0.48
相对标准偏差 RSD (%)		4.6	4.2	1.9	2.5	3.5	2.8
加标浓度 (mg/m ³)		1		4		10	
加标回收率 P_i (%)		90.1		95.1		82.9	

表 1-29 油雾准确度测试数据

验证单位：营口市环境监测中心站

测试日期：2018 年 2 月

单位：mg/m³

平行样品编号		低浓度		中浓度		高浓度	
		本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度	本底浓度	加标后浓度
测定结果	1	1.04	1.85	3.65	7.68	8.63	17.18
	2	0.99	1.81	3.71	7.21	8.41	17.79
	3	0.92	1.91	3.52	7.16	8.75	16.79
	4	0.86	1.79	3.84	7.47	9.13	17.52
	5	0.98	1.85	3.51	6.85	8.73	18.42
	6	0.95	1.87	3.60	7.11	8.71	16.99
平均值		0.96	1.85	3.64	7.25	8.73	17.45
标准偏差 Si		0.06	0.05	0.13	0.29	0.23	0.60
相对标准偏差 RSD (%)		6.5	2.5	3.4	4.0	2.7	3.4
加标浓度 (mg/m ³)		1		4		10	
加标回收率 Pi (%)		88.7		90.1		87.2	

2.方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限汇总

表 1-30 方法检出限、测定下限汇总表

单位：mg/m³

实验室编号	油烟检出限	油雾检出限
1	0.05	0.09
2	0.10	0.10
3	0.09	0.09
4	0.09	0.08
5	0.12	0.10
6	0.08	0.09

结论：六家实验室中，最大的油烟检出限为 0.12 mg/m³，油雾的最大检出限为 0.10 mg/m³，因为油烟的标准限值为 2.0 mg/m³，油雾的最小标准限值为 20 mg/m³，检出限保留在小数点后 1 位完全能满足标准要求，因此确定油烟和油雾的方法检出限均为 0.2 mg/m³，测定下限为 0.8 mg/m³。

2.2 方法精密度数据汇总

表 1-31 油烟方法精密度数据汇总表

单位: mg/m^3

实验室号	低浓度 (0.4)			中浓度 (2.0)			高浓度 (18.0)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.50	0.03	5.2	2.18	0.057	2.6	17.4	0.17	1.0
2	0.39	0.01	3.8	2.09	0.04	1.9	17.5	0.23	1.3
3	0.41	0.02	4.8	2.13	0.03	1.6	17.5	0.27	1.6
4	0.45	0.02	4.1	1.85	0.05	2.5	17.2	0.19	1.1
5	0.52	0.06	11.3	2.09	0.04	1.9	17.7	0.16	0.9
6	0.43	0.02	5.6	2.16	0.04	1.9	18.0	0.25	1.4
\bar{x}	0.45			2.08			17.6		
S'	0.05			0.12			0.26		
RSD' (%)	11.1			5.8			3.1		
重复性限 r	0.08			0.11			0.62		
再现性限 R	0.17			0.34			0.95		

表 1-32 油雾方法精密度数据汇总表

单位: mg/m^3

实验室号	低浓度 (0.4)			中浓度 (2.0)			高浓度 (18.0)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.37	0.01	4.0	1.82	0.03	1.9	16.4	0.43	2.6
2	0.38	0.02	4.1	1.82	0.03	1.9	16.2	0.46	2.9
3	0.38	0.02	4.1	1.75	0.05	2.9	16.5	0.69	4.2
4	0.38	0.01	3.8	1.88	0.05	2.6	16.6	0.77	4.6
5	0.38	0.02	5.7	1.76	0.03	1.7	16.3	0.49	3.0
6	0.38	0.03	7.7	1.71	0.05	2.8	15.5	0.54	3.5
\bar{x}	0.38			1.79			16.3		
S'	0.004			0.06			0.39		
RSD' (%)	1.0			3.4			2.4		
重复性限 r	0.06			0.11			1.62		
再现性限 R	0.34			0.20			1.85		

结论: 6 家实验室对浓度为 $0.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $18.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 三个统一实际油烟样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 $3.8\% \sim 11.3\%$ 、 $1.6\% \sim 2.6\%$ 和 $0.9\% \sim 1.6\%$; 实验室间相对标准偏差分别为 11.1% 、 5.8% 和 3.1% ; 重复性限分别为 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.7 \text{ mg}/\text{m}^3$; 再现性限分别为 $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。6 家实验室对浓度为 $0.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $18.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 三个统一实际油雾样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 $3.8\% \sim 7.7\%$ 、 $1.7\% \sim 2.9\%$ 和 $2.6\% \sim 4.6\%$; 实验室间相对标

准偏差分别为 1.0 %、3.4 %和 2.4 %；重复性限分别为 0.1 mg/m³、0.2 mg/m³ 和 1.7 mg/m³；再现性限分别为 0.4 mg/m³、0.2 mg/m³ 和 1.9 mg/m³。

2.3 方法准确度数据汇总

表 1-33 方法准确度数据汇总表

项目名称	油烟			油雾		
	低浓度 (1.0)	中浓度 (4.0)	高浓度 (10.0)	低浓度 (1.0)	中浓 (4.0)	高浓度 (10.0)
实验室号	加标回收率 P_i (%)					
1	88.2	105	88.4	85.6	89.1	86.3
2	104	96.7	86.8	88.6	87.3	84.3
3	112	103	86.1	88.9	88.3	86.3
4	104	101	93.6	85.2	91.4	91.2
5	107	102	83.2	90.1	95.1	82.9
6	97.0	104	83.5	88.7	90.1	87.2
\bar{P} (%)	102	102	86.9	87.9	90.2	86.4
$S\bar{P}$ (%)	8.3	2.9	3.8	2.0	2.8	2.8

结论：6 家实验室分别对浓度为 1.0 mg/m³、4.0 mg/m³ 和 10.0 mg/m³ 的油烟和油雾统一实际样品进行加标测定，油烟加标回收率分别为：88.2 %~112 %，96.7 %~105 %，83.2 %~93.6 %，加标回收率最终值分别为：(102±16.6) %，(102±5.8) %，(86.9±7.6) %；油雾加标回收率分别为：85.2 %~90.1 %，87.3 %~95.1 %，82.9 %~91.2 %；加标回收率最终值分别为：(87.9±4.0) %，(90.2±5.6) %，(86.4±5.6) %。

3 方法验证结论

课题组对验证数据进行了检验，无异常数据，所有数据全部采用。六家实验室验证结果表明，当萃取剂为 25 ml，采样量为 125 L 时，油烟和油雾的方法检出限均为 0.2 mg/m³，测定下限为 0.8 mg/m³。

6 家实验室对浓度为 0.4 mg/m³、2.0 mg/m³ 和 18.0 mg/m³ 三个统一实际油烟样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 3.8 %~11.3 %、1.6 %~2.6 %和 0.9 %~1.6 %；实验室间相对标准偏差分别为 11.1 %、5.8 %和 3.1 %；重复性限分别为 0.1 mg/m³、0.2 mg/m³ 和 0.7 mg/m³；再现性限分别为 0.2 mg/m³、0.4 mg/m³ 和 1.0 mg/m³。6 家实验室对浓度为 0.4 mg/m³、2.0 mg/m³ 和 18.0 mg/m³ 三个统一实际油雾样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 3.8 %~7.7 %、1.7 %~2.9 %和 2.6 %~4.6 %；实验室间相对标准偏差分别为 1.0 %、3.4 %和 2.4 %；重复性限分别为 0.1 mg/m³、0.2 mg/m³ 和 1.7 mg/m³；再现性限分别为 0.4 mg/m³、0.2 mg/m³ 和 1.9 mg/m³。

6 家实验室分别对浓度为 1.0 mg/m³、4.0 mg/m³ 和 10.0 mg/m³ 的油烟和油雾统一实际样品进行加标测定，油烟加标回收率分别为：88.2 %~112 %，96.7 %~105 %，83.2 %~

93.6 %，加标回收率最终值分别为： $(102 \pm 16.6) \%$ ， $(102 \pm 5.8) \%$ ， $(86.9 \pm 7.6) \%$ ；油雾加标回收率分别为：85.2 %~90.1 %，87.3 %~95.1 %，82.9 %~91.2 %；加标回收率最终值分别为： $(87.9 \pm 4.0) \%$ ， $(90.2 \pm 5.6) \%$ ， $(86.4 \pm 5.6) \%$ 。方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。