

《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统技术要求及
检测方法（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统技术要求及检测方法》

标准编制组

二〇二四年八月

项目名称：环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统技术要求及检测方法

项目统一编号：2020-L-31

主要承担单位：中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、上海市环境监测中心

编制组主要成员：张 杨、钟 琪、薛 瑞、王 强、赵瑞峰

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

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.....	4
2.1	环境空气非甲烷总烃的危害.....	4
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	4
3	国内外相关监测方法标准研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	5
3.2	国内相关标准研究.....	6
3.3	自动监测仪器的技术现状.....	10
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	11
4.1	标准制修订的基本原则.....	11
4.2	标准制修订的技术路线.....	11
5	方法研究报告.....	12
5.1	适用范围.....	12
5.2	规范性引用文件.....	12
5.3	术语和定义.....	12
5.4	系统原理和组成.....	13
5.5	技术要求.....	14
5.6	性能指标和检测方法.....	17
6	方法验证.....	50
6.1	方法验证的方案.....	50
6.2	方法验证过程.....	50
7	标准实施建议.....	51
8	标准征求意见稿技术审查情况.....	51
9	参考文献.....	51
	附件一 方法验证报告.....	54

《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统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<河流水生态环境质量监测与评价技术指南>等 28 项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕4 号）要求，生态环境部下达了《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统技术要求及检测方法》标准制订计划，项目统一编号为 2020-L-31。标准制订由中国环境监测总站（简称“总站”）牵头，协作单位为北京市生态环境监测中心和上海市环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 前期基础

2019年开始，总站开展环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统相关的技术研究，查阅相关的生态环境标准、技术文件，并对仪器的原理和技术现状进行了充分的调研，组织多个仪器生产企业集中进行仪器的性能验证。经过对验证实验数据的分析，编制完成内部文件《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020），并通过专家评审，正式发布实施，作为开展“环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统”适用性检测的依据。

在该作业指导书内容的基础上，修改后作为本标准征求意见稿的建议稿。

1.2.2 成立标准编制小组

2020年6月，总站承担了《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统技术要求及检测方法》标准的制订工作。接到该标准制订工作任务后，立即组织协作单位北京市生态环境监测中心和上海市环境监测中心成立了标准编制组，召开了标准制订内部工作启动会。

1.2.3 查询国内外相关标准和文献资料

标准编制组进一步查询国内外最新的相关监测标准和文献资料。首先对非甲烷总烃的定义、理化性质、主要污染来源和环境危害进行查询，在了解其主要的理化性质和污染特点的基础上，查找相关国家标准方法和控制标准，主要涉及国内标准、美国标准和日本标准等；其次调研国内外非甲烷总烃的监测方法方面的最新研究进展，主要包括监测方法和最新的仪器进展等；另外，对非甲烷总烃自动监测仪器现状进行了详细调研，总结功能及技术指标。

1.2.4 编制完成标准草案

2020 年开始，总站仪器质控室依据《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020），开展 50 余款该类仪器的适用性检测工作，积累了很多数据

和经验，也发现了该作业指导书中的许多问题，需要进一步完善：

1、适用范围不够明确和全面，未考虑到无组织监测的应用场景；

2、对仪器的数据、参数、软件功能管理要求不够完善，与现行环境管理和仪器运维的要求脱节；

3、仪器的性能指标不够全面，缺少温度干扰等影响测试、仪器空白和高浓度残留、不同原理的特殊误差影响等；

4、指标的评价体系不够完整，应针对不同的测量范围分别给出明确的指标限值。

因此，结合我国实际情况和环境管理的需求，和多年检测中发现的问题，编制完成标准的初稿。

1.2.5 开展补充验证测试

按照标准初稿中的性能指标和检测方法，编制组从 50 多款仪器中，选取具备研发能力的企业和适用性检测中仪器性能表现较好的企业，开展补充验证测试。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

在验证实验数据基础上，编制组编写完成标准的征求意见稿和编制说明。

2022年6月2日，总站科技处组织召开标准征求意见稿的站内审议会，专家审议通过，并提出：按照HJ 565要求，对标准文本及编制说明进行进一步修改完善。

1.2.7 完成标准征求意见稿会前专家函审

经生态环境部监测司和环境标准研究所的审核把关，编制组对文本和编制说明内容进行多次修改。

2024年3月完成征求意见稿技术审查会的会前专家函审，并根据函审意见进行修改。

1.2.8 征求意见稿技术审查会

2024年3月27日，生态环境部监测司组织召开了标准征求意见稿的技术审查会。本次会议采用视频会议的形式，与会专家通过质询、讨论，形成以下审查意见：

一、标准编制单位提供的材料齐全、内容完整；

二、标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；

三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组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、进一步完善标准文本中非甲烷总烃、直接法、差减法术语定义；明确 I 型和 II 型仪器的分类，细化方法原理表述；

2、进一步对编制说明中部分验证数据进行分类归纳；

3、按照《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。

2024年3月，按照专家组提出的意见，编制组对标准文本内容进行了详细的修改，主要的修改内容见表 1。另外，对编制说明内容进行相应调整，对指标验证数据进行分类归纳。

表 1 征求意见稿技术审查会后标准文本的修改情况

序号	对应章节	修改内容
1	3.3 非甲烷总烃连续自动监测系统	非甲烷总烃连续自动监测系统的英文描述与标准的大标题保持一致,由“nonmethane hydrocarbons continuous automated monitoring system”改为“continuous automated monitoring system for non-methane hydrocarbons”。
2	3.6 直接法 3.7 差减法	对于原理的描述过于简单,并放到 4.1 系统原理,此处删除。
3	4.1 系统原理	①删除对 I 型和 II 型原理上的限制; ②详细描述“直接法”和“差减法”的方法原理。
4	4.2.3 前处理单元	①删除“富集单元”的描述,已在原理中详细描述; ②明确除水后的露点温度限值。
5	4.2.4 分析单元	将“分析仪器”改为“分析单元”,并进一步详细描述。
6	5.1 外观要求	5.1.1 的铭牌中增加“额定功率”要求。
7	5.2 工作条件	①将环境温度从“20℃~30℃”,调整为“15℃~35℃”。 ②将“供电电压”改为“供电电源”。
8	5.3 安全要求	①将环境温度从“20℃~30℃”,调整为“15℃~35℃”; ②将“泄露”改为“泄漏”。
9	5.4.1 数据显示、记录和输出要求	①原有表达方式过于繁琐,进行重新调整,语言逻辑通畅; ②增加载气流量等数据要求,将表 1 调整至附录 A。
10	5.4.2 参数显示、记录和输出要求	将“解析”改为“解吸”。
11	增加 5.4.3 软件管理要求	①把对软件的相关功能要求,从“数据显示记录和输出要求”中单独提出来; ②进一步详细对操作日志,数据等管理要求。
12	5.4.3 样品采集单元	将“管路”改为“管线”。
13	6 性能指标	①统一“监测系统”的描述口径; ②增加“环境温度影响测试”指标; ③增加“采样口和校准口测量误差”指标; ④增加“动态校准仪流量误差”指标; ⑤结合验证实验数据,加严 7 d 漂移指标要求。
14	7 检测方法	①统一“待测仪器”的描述口径; ②增加“环境温度影响”检测方法; ③增加“采样口和校准口浓度偏差”检测方法; ④增加“动态校准仪流量误差”检测方法。
15	7.17 平行性 7.18 实际样品一致性	增加检测前仪器进行校准的相关质控要求。
16	附录 A	进一步详细规范实时数据、分钟数据、周期数据、小时数据的记录内容。增加数据处理的要求。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 环境空气非甲烷总烃的危害

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。总烃是指在实验条件下，用氢火焰离子化检测器（以下简称“FID”）所测得的气态碳氢化合物及其衍生物的总量。

非甲烷总烃（Non-Methane Hydrocarbon, NMHC）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 $C_2\sim C_8$ ）。《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）^[22]中规定非甲烷总烃是除甲烷以外的其它气态有机化合物，而在环境监测实践中发现非甲烷总烃除了含有碳氢化合物外，还包括醇、醛、酸、酯、酮等碳氢化合物衍生物，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总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。

非甲烷总烃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。研究表明非甲烷总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。

综上所述，为了减少空气污染和光化学污染，需对非甲烷总烃进行环境管控是非常必要的。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

十三五以来，随着 $PM_{2.5}$ 和臭氧协同管控的要求，对环境空气挥发性有机物（VOCs）和非甲烷总烃的监测和管控的管理需求越来越多。

在环境空气质量监测方面，我国目前尚未在《环境空气质量标准》（GB 3095）^[12]中规定非甲烷总烃的限值，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》（DB 13/1577-2012）^[13]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/m^3 、 2.0 mg/m^3 ，分别对应于《环境空气质量标准》（GB 3095）中的一类区和二类区。

在无组织排放监控方面，1996年发布的《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）^[14]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，规

定非甲烷总烃浓度限值为 5 mg/m^3 (约相当于 $9.3 \text{ } \mu\text{mol/mol}$)；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)中也有相关规定。另外，2018年发布的上海市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933)^[21]中也规定了非甲烷总烃的环境管理要求，规定非甲烷总烃浓度限值为 4 mg/m^3 (约相当于 $7.5 \text{ } \mu\text{mol/mol}$)。

随着全国空气质量改善、VOCs 污染减排或监控的需求提升，各地区急需环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统应用到环境空气质量监测和无组织排放的监测中，提供实时监测数据，从而更好服务环境管理的需求，为制定全国大气污染防治规划和对策提供依据。

自动监测仪器性能的优劣从源头直接决定了监测数据的最终质量，进而影响监测数据评价的准确性和一致性。然而，我国现在缺少对该类自动监测仪器的性能评估，因此，迫切需要针对环境空气非甲烷总烃自动监测仪器的质量技术规范开展研究，确保非甲烷总烃自动监测的数据质量，为环境管理部门提供科学的、有效的数据支撑。

3 国内外相关监测方法标准研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

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：

(1) 美国环保署 (USEPA) 颁布的《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)):

该标准中对非甲烷有机物定义为“除甲烷外，能被氢火焰离子化检测器 (FID) 所测定的所有有机物”，该方法使用六通阀进样，以液氮/液氧冷却捕集阱到 $-183 \text{ } ^\circ\text{C}$ 以下，有机物通过冷凝或者吸附被富集在冷却捕集阱中，但甲烷、氮气、氧气等却可直接通过捕集阱，然后经氮气反吹除去，再升温冷却捕集阱到约 $90 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，气化冷凝吸附在捕集阱中的有机物，不经色谱柱直接进入氢火焰离子化检测器 (FID) 分析。该方法以丙烷为标准气，计量单位为 $\mu\text{mol/molC}$ ，通过分析“零气”来消除样品之间干扰。

(2) 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):

该标准中规定非甲烷有机化合物定义为除甲烷和蒸汽压大于 0.01 kPa ($20 \text{ } ^\circ\text{C}$) 的有机物外，能被氢火焰离子化检测器 (FID) 所测定的所有有机物。该标准规定使用六通阀进样，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 $\mu\text{mol/molC}$ ，通过分析“零气”来消除样品之间干扰。

(3) 美国环保署 (USEPA) 在 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 $\mu\text{mol}/\text{molC}$ 表示。

(4) 日本环境省告示第六十一号《挥发性有机物浓度的测定法》^[11]:

该标准规定了利用 GC-FID 测定环境空气挥发性有机物的方法, 要求氢火焰离子化检测器 (FID) 检测器对三种代表性物质的测定值与理论浓度的比值应在一定范围: 甲苯 90%~105%, 乙酸乙酯 $\geq 70\%$, 三氯乙烯 95%~110%。

3.2 国内相关标准研究

早期, 我国环境空气和废气的非甲烷总烃的监测为实验室监测方法。主要通过现场采集样品, 采集样品时间多为瞬时或 24 h, 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。包括:

(1) 《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):

适用于固定污染源有组织排放废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃测定, 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。同时以除烃空气获得氧的空白值, 以扣除总烃色谱峰中的氧峰的干扰。当样品量为 1 ml, 非甲烷总烃检出限为 $0.07 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

(2) 《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、使用注射器或者阀门控制进样, 检测器为氢火焰离子化检测器 (FID), 分析结果以甲烷计。

(3) 《空气和废气监测分析方法》(国家环境保护总局第四版增补版):

其中的 6.1.5 “总烃和非甲烷总烃”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, 可以消除氧峰对测量的干扰; 方法三 (6.1.5.3): 使用 TDX-01 吸附采样管, 非甲烷烃被吸附, 在 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热解吸, 导入气相色谱仪, 用氢火焰离子化检测器 (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, 样品量为 1 ml), 方法三最低检出浓度为 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$, 以正戊烷计。

近年来, 我国环境空气和废气挥发性有机物自动监测方面, 取得了很大的发展, 出台了一系列相关监测标准:

(1) 《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1010-2018):

该标准规定环境空气 PAMS57 种挥发性有机物 (VOCs) 连续自动监测系统的技术要求和检测方法。

(2) 《固定污染源非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1013-2018):

该标准规定固定污染源非甲烷总烃连续自动监测系统的技术要求和检测方法。

(3) 《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)^[25]:

该标准为生态环境行业标准, 由总站仪器质检室编制完成, 由生态环境部批准实施。

该标准为仪器性能评价类标准,规定了环境空气和废气便携式非甲烷总烃便携式监测仪的技术要求和检测方法。该标准根据仪器使用的目的和场合,将仪器分为I型和II型。I型仪器用于环境空气及环境空气污染事故应急监测;II型仪器用于固定污染源废气监测。针对不同类型仪器提出不同的功能要求、性能指标和检测方法。

该标准中仪器的原理均为差减法,包括色谱法和催化法,其对仪器性能指标要求见表2。

表2 仪器性能指标要求 (HJ 1012-2018)

检测项目		技术要求			
		I型仪器 (检测量程 20 mg/m ³)		II型仪器 (检测量程 200 mg/m ³)	
方法性能指标	仪器检出限	≤0.13 μmol/mol (0.07 mg/m ³ , 以碳计)		≤1.49 μmol/mol (0.8 mg/m ³ , 以碳计)	
	样品空白	<仪器检出限		<仪器检出限	
	定量测量重复性	≤2.0% (甲烷)		≤2.0% (甲烷)	
	线性误差	不超过±2.0% F.S. (甲烷)		不超过±2.0% F.S. (甲烷)	
	加标回收率	80%~120%		80%~120%	
仪器性能指标	仪器分析周期	≤2 min		≤2 min	
	环境温度变化的影响	不超过±5.0% F.S.		不超过±5.0% F.S.	
	进样流量变化的影响	/		不超过±2.0% F.S.	
	供电电压变化的影响	不超过±2.0% F.S.		不超过±2.0% F.S.	
	振动的影响	/		不超过±2.0% F.S.	
	氧气的影响	不超过±5.0% F.S.		不超过±5.0% F.S.	
	响应因子	丙烷	0.9~1.2	丙烷	0.9~1.2
		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
仪器间平行性	≤5.0%		≤5.0%		
转化效率	≥95%		≥95%		

(4)《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃和CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013):

该标准规定环境空气气态污染物连续自动监测系统的技术要求和检测方法。仪器类型分为点式和长光程仪器,其技术指标主要包括:噪声、检出限、精密度、响应时间、干扰等。

(5)《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 653-2021):

该标准规定了环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统的技术要求及检测方法。

(6)《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018) [26]:

该标准为上海市的地方标准,由上海市环境监测中心编制完成,上海市环境保护局批准实施。

该标准规定了非甲烷总烃在线监测系统的技术要求、性能指标、检测方法和质量控制与质量保证等。

该标准适用于环境空气及厂界非甲烷总烃在线监测。该标准明确提出了仪器在厂界监测上的适用范围。

另外，该标准中明确仪器的原理包括直接法和差减法，但是只包括色谱法，不涉及催化氧化差减法。仪器的测量范围为 0 $\mu\text{mol/mol}$ ~8 $\mu\text{mol/mol}$ ，分析周期 ≤ 5 min，其对仪器性能指标要求见表 3。

表 3 仪器性能指标要求（DB31/T 1090-2018）

检测项目		技术要求
测量范围		0 $\mu\text{mol/mol}$ ~8 $\mu\text{mol/mol}$
方法检出限		≤ 50 nmol/mol
空白		≤ 50 nmol/mol
校准曲线	相关系数	≥ 0.999
	残差比值	$\pm 10\%$
24 h 漂移	零点	± 50 nmol/mol
	20%量程	$\pm 3\%$
	80%量程	$\pm 3\%$
重复性		$\leq 5\%$
相对示值误差	20%量程	$\pm 10\%$
	80%量程	$\pm 10\%$
高浓度残留		$\leq 1\%$
多组分测定示值误差	含氧烃（乙酸乙酯）	≥ 0.70
	芳香烃（甲苯）	0.90~1.05
	卤代烃（三氯乙烯）	0.95~1.10
响应时间		≤ 5 min

(7)《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定（试行）》（总站气字〔2021〕61号）：该文件为总站在 2021 年发布的自动监测技术规定，规定了环境空气中气相色谱法非甲烷总烃连续自动监测系统的安装、验收、运行、质量控制、质量保证和数据审核等。

该文件仅适用于环境空气质量监测。因此，针对环境空气中较低的非甲烷总烃浓度水平，规定仪器原理为直接法，仪器的测量范围为 0 $\mu\text{mol/mol}$ ~1 $\mu\text{mol/mol}$ ，分析周期 ≤ 15 min，其对仪器性能指标要求见表 4。

表 4 仪器性能指标要求（总站气字〔2021〕61号）

检测项目		技术要求
测量范围		0 μmol/mol~1 μmol/mol
方法检出限		≤20 nmol/mol
空白		≤20 nmol/mol
校准曲线	相关系数	≥0.999
	残差比值	±10%
24 h 漂移	零点	±20 nmol/mol
	20%量程	±5%
	80%量程	±5%
重复性		≤5%
准确性	20%量程	±10%
	80%量程	±10%
高浓度残留		≤1%
多组分测定 示值误差	烯烃（乙烯）	≥0.60
	含氧烃（乙酸乙酯）	≥0.60
	芳香烃（甲苯）	0.90~1.05
	卤代烃（三氯乙烯）	0.95~1.10
	烷烃（正十一烷）	≥0.60
响应时间		≤15 min

(8)《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020):

该作业指导书由总站编制完成并批准实施,规定了环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统的技术要求、性能指标和检测方法。仪器的测量范围为 0 μmol/mol~5 μmol/mol, 分析周期≤15 min, 其对仪器性能指标要求见表 5。

表 5 仪器性能指标要求 (HJC-ZY84-2020)

检测项目		技术要求
测量范围		0 μmol/mol~5 μmol/mol
方法检出限		≤25 nmol/mol
重复性		≤5%
线性误差		±1%F.S.
响应因子	含氧烃（乙酸乙酯）	≥0.65
	芳香烃（甲苯）	0.90~1.05
	卤代烃（三氯乙烯）	0.95~1.10
平行性		≤5%
湿度影响		±2%F.S.
进样流量影响		±2%F.S.
24 h 漂移	20%量程	±2%F.S.
	80%量程	±2%F.S.
长期漂移	20%量程	±2%F.S.
	80%量程	±2%F.S.

3.3 自动监测仪器的技术现状

环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统通过氢火焰离子化检测器（FID）检出非甲烷总烃含量，该原理较为成熟，从测量方式上可分为直接法和差减法。

（1）直接法：

直接法仪器的工作过程为：环境空气以恒定的流量通过采样系统，采集一定时间的样气，依次经过定量环和低温（常温）捕集阱，低温（常温）捕集阱对样品中的非甲烷总烃进行富集。采样完成后，定量环内样气进入甲烷柱（或催化氧化炉）分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器（FID）检出甲烷含量；系统自动切换多通阀，加热低温（常温）捕集阱，对非甲烷总烃实现快速脱附，由氢火焰离子化检测器（FID）检出非甲烷总烃含量。

直接法仪器通过配备低温（常温）捕集阱，增加样品采集量，提高仪器的检出限和精度。缺点在于测量周期相对较长，一个分析周期约在 15 min 以内。不同厂家的仪器，在采样时间、低温（常温）捕集阱的温度控制参数和分析周期等方面各有差异。

该类仪器更适用于环境空气质量监测和部分园区的监测。

（2）差减法：

差减法仪器的工作过程为：环境空气以恒定的流量通过采样系统，依次经过样品预处理和定量环，其中一路由甲烷柱（或催化氧化炉）分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器（FID）检出甲烷含量，另一路直接进入氢火焰离子化检测器（FID）检出总烃含量，两者相减得到非甲烷总烃含量。

差减法仪器不需要富集过程，测量周期较短，基本可实现实时测量。缺点在于空气中的甲烷浓度较高，而非甲烷总烃浓度较低，当测量较低浓度的环境空气中的非甲烷总烃时，两个大数差减出一个小数，测量误差较大。因此，差减法仪器的检出能力和低浓度的测量精度相对较低。该类仪器更适用于厂界等无组织排放的监测。

仪器的性能指标水平情况详见表 6。

表 6 仪器技术水平现状

生产企业	聚格	雪迪龙	热电	磐诺	谱育	康测
型号	PGCM-5500 A	AQMS-900V I	Thermo-5900 A	PN-VOCs II	EXPEC-2000	CEMS-8200 VOCs
检测器	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID
采样方式	低温富集& 热解吸	低温富集& 热解吸	低温富集& 热解吸	低温富集& 热解吸	低温富集& 热解吸	低温富集& 热解吸
检出限	≤5 mol/mol	≤20 nmol/mol	≤10 mol/mol	≤1 mol/mol	≤10 mol/mol	≤5 mol/mol
测量周期	10 min	12 min	15 min	10 min	15 min	12 min
重复性	≤±1%	≤±2%	≤±1%	≤±1%	≤±2%	≤±1%
24 h 漂移	≤±2%	≤±2%	≤±2%	≤±1%	≤±2%	≤±2%
7 d 漂移	≤±1%	≤±2%	≤±2%	≤±1%	≤±2%	≤±2%

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

在我国现有标准、规范的基础上，结合各监测站的实际要求以及当前我国环境空气质量的现状，不断深入研究和完善，制订本标准。本标准制订的基本原则是：

- 1、仪器的指标满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的需求；
- 2、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如实反应仪器的各项性能指标；
- 3、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；
- 4、标准制订本着科学性、先进性和可操作性的原则，推动仪器技术水平提升。

4.2 标准制修订的技术路线

标准制修订严格遵守《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关要求，本标准研究的技术路线见图1。

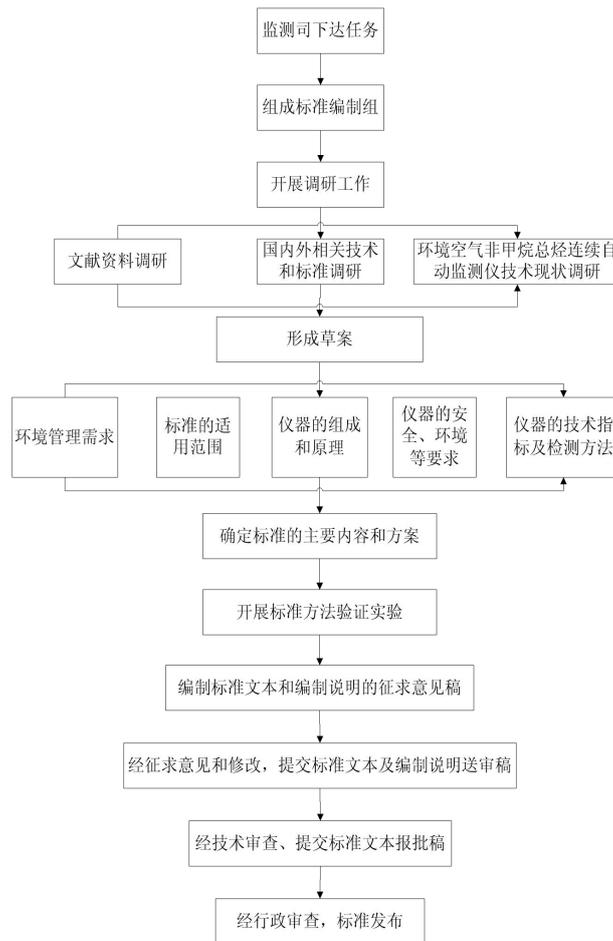


图1 本标准研究技术路线图

5 方法研究报告

5.1 适用范围

本标准规定了环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统（简称“监测系统”）的系统原理和组成、技术要求、性能指标和检测方法。结合环境管理的需求和仪器应用适用性，将该类仪器分为两种类型，规定用于环境空气的监测系统称为I型监测系统，用于无组织监测的监测系统称为II型监测系统。

现有的环境空气和废气监测仪器标准，分别针对环境空气质量监测仪器和固定污染源废气监测仪器提出技术要求和检测方法。但对于无组织监测一类仪器没有提出明确的要求。近几年，无组织监测仪器的安装使用需求很多，在没有依据的情况下，各个地方大多数参考环境空气类监测仪器的性能指标要求。无组织监测仪器的采集、安装和方法标准的内容和环境空气质量监测仪器均一致，因此本标准的适用范围包含环境空气质量和无组织监测。

但两种应用场合的监测特征和目的不相同。环境空气质量监测方面，随着国家环境治理的有效改善，对环境空气监测数据的精度要求越来越高，测试浓度越来越低，用于环境空气监测的仪器应具备量程小精度高的特点；而无组织监测的仪器需要相对大量程且实时性较强，用于进行超标判定。因此环境空气监测仪器和无组织监测仪器的性能指标要求不应直接通用，应分别给出适用的性能指标。

因此，本标准秉持适用性和全面性的原则，首次将环境空气质量监测仪器要求和无组织监测仪器要求明确提出。同时，根据各自的监测精度适用性的需求，分别提出相应的指标要求，既保证环境空气质量监测的需求，同时也满足无组织监测的需求。

5.2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 30431 实验室气相色谱仪

HJ 654 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法

5.3 术语和定义

本标准规定了文本中主要涉及到的“总烃”、“非甲烷总烃”、“非甲烷总烃连续自动监测系统”、“标准状态”、“参比状态”、和“响应因子”等6条术语和定义。

“总烃”：参考《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）标准中的规定，定义总烃为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）。

“非甲烷总烃”：参考《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）标准中的规定，定义非甲烷总烃为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）。

“非甲烷总烃连续自动监测系统”：参考《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)标准中的规定,定义非甲烷总烃连续监测系统为连续自动监测环境空气中非甲烷总烃浓度所需的全部设备。

“标准状态”:参考《环境空气质量标准》(GB 3095)标准中的规定,定义标准状态为温度为 273.15 K,压力为 101.325 kPa 时的状态。

“参比状态”:参考《环境空气质量标准》(GB 3095)标准在 2018 年发布的修订单,定义参比状态为温度为 298.15 K,压力为 101.325 kPa 时的状态。

“响应因子”:参考《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)标准中的规定,定义响应因子为氢火焰离子化检测器测量其他气态有机化合物响应值相对于测量丙烷响应值的无量纲比值。

5.4 系统原理和组成

5.4.1 系统原理

该部分规定了系统的原理,包括直接法和差减法。

监测系统的测量原理可为直接法或差减法。

直接法:环境空气以恒定的流量通过采样系统,一路进入甲烷柱(或催化氧化炉)分离出甲烷;另一路,通过捕集阱的富集解吸或色谱反吹、色谱分离等方式分离出非甲烷总烃,分别进入氢火焰离子化检测器,检测出甲烷和非甲烷总烃含量。

差减法:环境空气以恒定的流量通过采样系统,进入定量环。一路由甲烷柱(或催化氧化炉)分离出甲烷,由氢火焰离子化检测器检测出甲烷含量,另一路直接进入氢火焰离子化检测器检测出总烃含量,两者相减得到非甲烷总烃含量。

5.4.2 系统组成

参考《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1010-2018)和《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃和CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)标准中的规定,将系统组成分为:样品采集单元、前处理单元、分析单元、数据处理单元、校准单元和气源单元等。

1、样品采集单元主要由采样管路、采样泵和流量控制单元组成,用于对环境空气样品的连续自动采样。

2、前处理单元用于对环境空气样品中的水分进行去除,除水后露点温度应至少 ≤ 5 °C。直接法仪器的露点温度应与捕集阱的富集温度控制相匹配。

经过进一步对仪器组成的调研,差减法仪器的除水主要为防止某一特殊时刻,室内外温度差导致样气里气态水变成液态水,导致仪器直接性损伤,其对除水露点温度不需要过高,因此规定除水后露点温度应至少 ≤ 5 °C。但对于直接法仪器,其捕集阱的富集温度相对较低,若样气的露点温度高于捕集阱的富集温度,会使得捕集阱出现结冰,影响富集效率。经过调研,各家仪器的富集温度有差异,可从-130 °C到 10 °C,范围较宽,不宜统一。因此,直接法仪器的露点温度应与低温(常温)捕集阱的富集温度控制相匹配。

3、分析单元用于对采集的环境空气样品进行准确性定性和定量。

4、数据处理单元用于对数据进行显示、采集、处理、存储和传输。

5、校准单元主要由零气发生器、标准气体及动态校准仪等组成，用于对分析单元进行校准及日核查。

6、气源单元主要由载气、燃烧气、助燃气和管路等组成，用于提供监测系统运行所需的气源。

5.5 技术要求

5.5.1 外观要求

参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃和CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）和《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 653-2021）中外观要求的内容，明确系统铭牌和外观的基本要求。

规定：

①监测系统应具有产品铭牌，铭牌上应标有产品名称、型号、监测因子、工作电压、额定功率、生产单位、出厂编号、制造日期等信息。

②表面应完好无损，无明显缺陷，各零部件连接可靠，各操作键、按钮使用灵活，定位准确。

③主机面板显示清晰，涂色牢固，字符、标识易于识别，不应有影响读数的缺陷。

5.5.2 工作条件

参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃和CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）和《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 1010-2018）提出监测系统工作适用的环境温度、相对湿度、大气压和供电条件。

其中环境温度，参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃和CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）中的要求，保持一致。

规定：监测系统在以下条件中应能正常工作：

- a) 环境温度：15℃~35℃；
- b) 相对湿度：≤85%；
- c) 大气压：80 kPa~106 kPa；
- d) 供电电源：AC 220 V±22 V，50 Hz±1 Hz。

5.5.3 安全要求

参考《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 1010-2018）和相关环境空气类仪器标准中的要求，规定了绝缘电阻和绝缘强度的要求以及对于氢气易燃气体的要求。

5.5.4 功能要求

参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃和CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）、《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 1010-2018）和《固定污染源非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ

1013-2018)中相关内容,按照监测系统的组成分别提出相应的功能要求。另外,考虑数据、参数和软件的重要性,按照管理的需求,单独提出相关要求。

1、数据显示、记录和输出要求

①具备显示、记录和输出附录 A 中测量数据的功能,数据显示、记录和输出应符合附录 A 的要求。

若只把仪器看作一个黑匣子,只需简单要求能够显示、记录和数据最终的浓度数据。但随着环境管理对数据质量的要求越来越高,需要从仪器中获知更全面的过程数据和仪器工作数据,通过对仪器运行工作状态数据的分析,以便后期可以远程了解仪器的运行状态,进行远程运维,减少现场人为干扰;同时通过检查仪器测量中间数据、最终数据,核查仪器软件算法是否变更、仪器参数配置是否发生变化等,以便检查工作的有效开展。这里要求仪器能尽量详细地记录仪器的工作数据、测量过程数据和最终数据,并在附录 A 中对数据的显示、记录和数据进行详细描述。

表 7 显示、记录和输出数据清单

序号	测量数据名称	单位	小数位
1	非甲烷总烃浓度	nmol/mol	1 (I 型) 0 (II 型)
2	甲烷浓度	nmol/mol	
3	总烃浓度	nmol/mol	
4	甲烷峰面积	/	/
5	非甲烷总烃峰面积	/	/
6	总烃峰面积	/	/
7	样气流量	ml/min	0
8	载气流量	ml/min	0
9	燃烧气流量	ml/min	0
10	助燃气流量	ml/min	0
11	柱温箱温度	℃	1
12	捕集阱温度	℃	1
13	氢火焰离子化检测器温度	℃	1
注:“捕集阱温度”仅针对带捕集阱的直接法仪器。			

②具备显示、记录和导出色谱图的功能。

③具有测量浓度数据的质量浓度和体积浓度单位切换功能;具备标准状态下的质量浓度或参比状态下的质量浓度切换功能。

④具有数据的标记功能,应能标记维护、质控、故障或其他异常情况。

⑤具备数据时间标签功能,可对不同时间段的数据进行查询和输出。

2、参数显示、记录和输出要求

近年来，国家网、组分网、地方网络对环境空气质量要求越来越高，对仪器数据越来越精细化、科学化管理的需求。管理好仪器的参数，是评价仪器运行数据是否可靠、网络中数据是否可比的基础。按照参数对仪器测量的影响不同，将仪器参数分为系统修正参数和分析方法参数，并要求对参数的修改进行详细记录和保存，以便对仪器数据准确性进行控制和追溯。

3、软件管理要求

软件管理的要求主要针对上位机软件系统提出的要求。按照环境管理对仪器的安全、技防要求，对于仪器中软件、数据、参数和相关操作形成的操作日志，均需记录和保存，并且不能修改和删除。因此，提出：

- 具备中文操作界面。
- 具备显示和设置系统时间的功能。
- 具备数字信号输出功能。应能显示软件版本号，且应能记录和查询历史软件版本号及时间、当前软件版本号及时间。
- 具备系统软件升级信息自动备份功能，确保原有信息不被覆盖。
- 具备操作日志功能，应对全部人员控制操作自动记录、保存，形成操作日志，保存时限不得少于 1 a。操作日志的记录内容应至少包括：登录操作、参数修改、时间修改、校准维护、仪器故障、软件升级等。
- 具备安全管理功能。操作人员需使用用户名或账号和相应密码登录或注销后，才能进入和退出软件控制界面。应具备至少二级的系统操作使用管理权限：

a) 系统管理员：具备软件的最高管理和操作权限，可以进行所有的系统设置工作，如：查询历史数据，设定和修改操作人员密码、操作级别，设定和修改系统的参数设置等；

b) 一般操作人员：具备软件的基本操作权限，只能进行实时数据查询、例行维护和检查，不能查看和修改软件参数等其它系统设置。

c) 对已形成的数据和操作日志，所有管理权限应均无法进行修改和删除操作。

4、样品采集单元要求

参考 HJ 654 中对气态监测采样总管、采样管的相关要求。

①样品采集单元一般包括两种结构，结构示意图参照 HJ 654。

②样品采集单元应连接紧密，避免漏气。采样总管入口应防止雨水和粗大的颗粒物进入，同时应避免鸟类和大型昆虫进入。采样头的设计应保证采样气流不受风向影响，稳定进入采样总管。

③样品采集单元的制作材料，应选用不与被监测污染物发生化学反应和不释放有干扰物质的材料。采样总管、分析单元与采样总管连接的管路（简称“支管”）宜为聚四氟乙烯管或内部经过惰性化处理的管路，长度宜尽可能短且不超过 2 m。

④采样总管内径范围为 1.5 cm~15 cm，采样总管内的气流应保持层流状态，采样气体在采样总管内的滞留时间应小于 20 s，所采集气体样品的压力应接近环境大气压，支管接头应设置于采样总管的层流区域内。

⑤采样总管应加装加热器，加热温度一般控制在 30 ℃~50 ℃。

⑥支管连接采样总管时应伸向采样总管接近中心的位置。

⑦分析单元入口应安装孔径不大于 5 μm 的聚四氟乙烯滤膜。

⑧在不使用采样总管时，可直接用管线采样，采样管路应选用不与被监测污染物发生化学反应和不释放有干扰物质的材料，一般为聚四氟乙烯管或内部经过惰性化处理的管路，采样气体滞留在采样管路内的滞留时间应小于 20 s。

5、校准功能要求

应具有自动核查功能，实现定期自动核查，且频次可设置。具备手动和自动校准的功能。

随着技术进步，环境管理部门对自动仪器的自动运行管理需求，越来越高。因此，从原有对自动仪器的手动校准功能，扩展到必须具备自动校准功能。

根据运行维护的需求，校准方式应包括单点校准和多点校准两种方式。单点的零点和跨度校准适用于日常的运行维护和质量控制中。多点校准适用于仪器调试、重要部件更换和半年质量控制等。

另外，针对校准单元中包括的动态校准仪和零气发生器，提出要求：

- 零气发生器具备除尘、除水、除油和除烃等功能。
- 动态校准仪的稀释比例应满足 1:10~1:1000 的要求。

6、气源要求

具有实时或周期性地检测当前火焰状态的功能；一旦侦测到火焰熄灭，必须自动切断燃烧气源。

氢气纯度应优于 99.99%。

7、断电恢复功能要求

仪器断电后，应能自动保存数据；恢复供电后监测系统应自动启动，并恢复正常工作状态。

5.6 性能指标和检测方法

本标准第 6 部分规定了监测系统性能指标要求，第 7 部分规定性能指标对应的检测方法。

I型监测系统的测量范围为 0 μmol/mol~2 μmol/mol，最小显示单位为 0.1 nmol/mol；

II型监测系统的测量范围为 0 μmol/mol~15 μmol/mol，最小显示单位为 1 nmol/mol。

对两种类型的监测系统分别给出性能指标的要求，见表 8。

表 8 性能指标要求

检测项目		技术要求	
		I型监测系统	II型监测系统
分析周期		≤15 min	≤10 min
检出限		≤20 nmol/mol	≤50 nmol/mol
空白		≤20 nmol/mol	≤50 nmol/mol
示值误差	20%量程	±5%	±3%
	80%量程	±3%	±2%
精密度	20%量程	≤3%	≤2%
	80%量程	≤2%	≤2%
高浓度残留		≤40 nmol/mol	≤100 nmol/mol

检测项目		技术要求	
		I型监测系统	II型监测系统
响应因子	含氧烃（乙酸乙酯）	≥0.65	≥0.65
	芳香烃（甲苯）	0.90~1.05	0.90~1.05
	卤代烃（三氯乙烯）	0.95~1.10	0.95~1.10
富集效率	乙烯	≥60%	≥60%
	正十一烷	≥60%	≥60%
湿度影响		±5%	±3%
环境温度影响		±5%	±3%
电压影响		±5%	±3%
采样口和校准口浓度偏差		±5%	±3%
动态校准仪流量误差		±1%	±1%
24 h 漂移	20%量程	±5%	±3%
	80%量程	±3%	±2%
7 d 漂移	20%量程	±5%	±3%
	80%量程	±3%	±2%
平行性		≤5%	≤3%
实际样品 一致性	浓度≤200 nmol/mol	≤20 nmol/mol	/
	浓度≥200 nmol/mol	≤10%	/
有效数据率		≥85%	≥85%
注：“富集效率”指标仅针对带捕集阱的直接法仪器。			

5.6.1 测量范围

本标准中规定“I型监测系统的测量范围为0 μmol/mol~2 μmol/mol；II型监测系统的测量范围为0 μmol/mol~15 μmol/mol”。

1、现行技术文件指标比较

现行针对该类监测系统性能评价的相关技术文件中，对监测系统的测量范围的要求不同，体现在不同的监测目的，比较情况见表9。

表9 “测量范围”比较

技术文件	技术要求	
《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）	0 mg/m ³ ~20 mg/m ³	0 mg/m ³ ~200 mg/m ³
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）	0 μmol/mol~8 μmol/mol	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定（试行）》（总站气字〔2021〕61号）	0 μmol/mol~1 μmol/mol	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）	0 μmol/mol~5 μmol/mol	
本标准	0 μmol/mol~2 μmol/mol	0 μmol/mol~15 μmol/mol

2、I型监测系统的测量范围确定

我国目前尚未在《环境空气质量标准》（GB 3095）中规定环境空气甲烷、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》（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、2.0 mg/m³（对应 1.9 μmol/mol 和 3.7 μmol/mol），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。

根据我国十四五 PM_{2.5} 和臭氧协同管控的大方向要求，中国环境监测总站已经组织重点地区少量安装环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统，并已经联网采集监测数据。根据对 2021 年的联网监测数据统计，各地区非甲烷总烃的浓度水平差异较大：上海的非甲烷总烃浓度水平最低，年均值约为 0.06 μmol/mol，甘肃的非甲烷总烃浓度水平最高，年均值约为 0.79 μmol/mol。总体上，各地区的年均值 1 μmol/mol 以内，最大值基本在 2 μmol/mol 以内，如表 10 所示。

表 10 2021 年各地区环境空气非甲烷总烃浓度情况

序号	站点名称 (2021.5~2021.12)	非甲烷总烃 (nmol/mol)		
		最大值	最小值	均值
1	北京市	186.97	77.02	124.92
2	甘肃省兰州市	1886.08	338.52	791.00
3	广东省深圳市	1085.50	305.40	478.76
4	河北省保定市	493.94	1.14	57.44
5	河南省鹤壁市	290.91	64.83	92.15
6	山西省大同市	983.50	191.24	331.83
7	上海市浦东	485.09	14.13	60.54
8	四川省成都市	1080.38	202.53	472.88

征求意见稿技术审查会后，编制组又补充了 2023 年北京、上海和广州地区的环境空气非甲烷总烃浓度数据，见图 2、图 3 和图 4。北京地区的均值约为 0.18 μmol/mol，上海地区的均值约为 0.06 μmol/mol，广州地区的均值约为 0.41 μmol/mol。

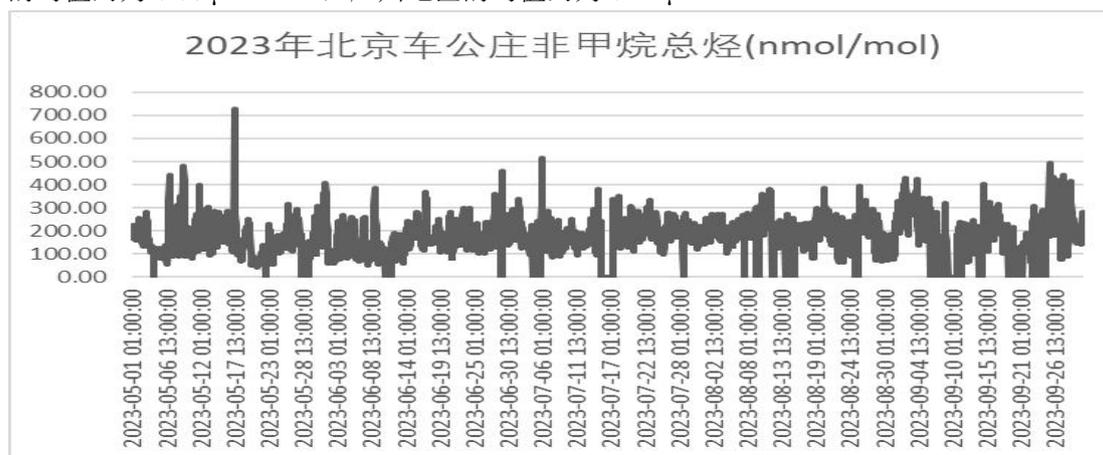


图 2 2023 年北京车公庄地区环境空气非甲烷总烃浓度

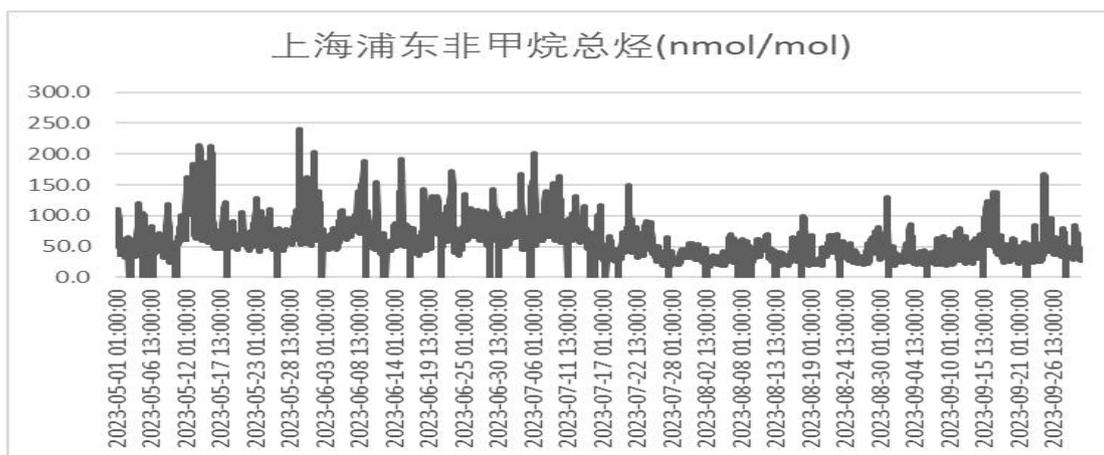


图3 2023年上海浦东地区环境空气非甲烷总烃浓度

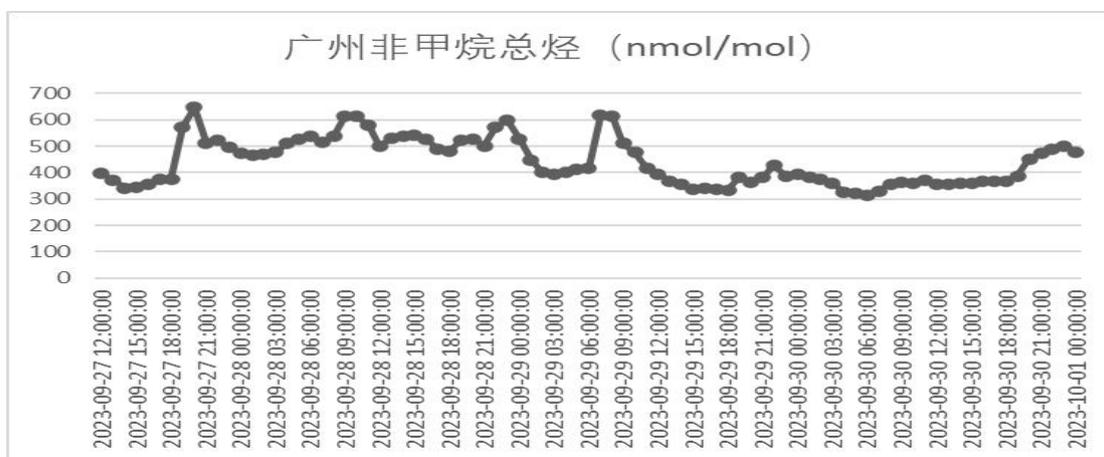


图4 2023年广州地区环境空气非甲烷总烃浓度

现行的《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规范（试行）》（总站气字〔2021〕61号）中规定测量范围为 $0 \mu\text{mol/mol} \sim 1 \mu\text{mol/mol}$ 。从各地区统计数据看，该浓度范围过小，不足以覆盖全国的环境空气非甲烷总烃浓度范围。编制组早期编制的《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中规定测量范围为 $0 \mu\text{mol/mol} \sim 5 \mu\text{mol/mol}$ ，该范围过宽，对于评价低浓度的准确性存在局限性。

因此，结合各地区环境空气非甲烷总烃的浓度分布情况，规定 I 型监测系统的测量范围为 $0 \mu\text{mol/mol} \sim 2 \mu\text{mol/mol}$ 。

3、II 型监测系统的测量范围确定

在无组织排放方面，《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）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，规定非甲烷总烃浓度限值为 5mg/m^3 ；《上海市大气污染物综合排放标准》（DB 31/933）中也规定了非甲烷总烃的环境管理要求，均规定非甲烷总烃浓度限值为 4mg/m^3 （约相当于 $7.5 \mu\text{mol/mol}$ ）。

现行的《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）中规定测量范围为 $0 \mu\text{mol/mol} \sim 8 \mu\text{mol/mol}$ ，排放限值长期处于仪器测量范围的 95% 区域段，没有处于仪

器测量的最佳浓度段。

因此，按照排放限值的两倍，规定II型监测系统的测量范围为 $0 \mu\text{mol/mol} \sim 15 \mu\text{mol/mol}$ 。

5.6.2 分析周期

分析周期指待测仪器连续运行时给出两组测量结果之间的时间间隔，评价仪器的分析速率水平。

1、现行技术文件指标比较

现行的《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）中规定分析周期为 2 min，其测量方式均为差减法；《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）中规定分析周期为 5 min，主要考虑无组织排放监测的时效性；《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定（试行）》（总站气字〔2021〕61号）和《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中规定分析周期为 15 min，通过富集的方式，能够准确地测量低浓度的环境空气非甲烷总烃，详见表 11。

表 11 “分析周期”要求比较

技术文件	技术要求	
《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）	2 min	
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）	5 min	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定（试行）》（总站气字〔2021〕61号）	15 min	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）	15 min	
本标准	15 min	10 min

2、检测方法确定

检测方法与《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中的检测方法保持一致。

本标准规定“分析周期”的检测方法为：待测仪器连续运行时给出两组测量结果之间的时间间隔，连续 3 天共测量 3 次，最大值应符合要求。

3、验证实验数据

分析周期的差别，主要取决于仪器的测量原理和结构的设计。

差减法仪器，基本分析周期较短，在 2 min 左右。

直接法仪器，为了保证仪器的测量精度，均带富集单元，采样富集时间基本在 3 min 左右；另外，通过低温富集和高温解吸，温度控制也需要一定的升温 and 冷却时间。直接法仪器，富集时间越久，测量的样品量越大，仪器的检出限越低，测量低浓度的准确性越好，但导致分析周期变长，监测样品的代表性变差。因此，分析周期和仪器检出能力之间矛盾，要有一定的取舍和平衡。

2020 年开始，编制组已开展 50 余款该类仪器的适用性检测工作，统计仪器的分析周期情况，如图 5 所示。其中有 3 款差减法仪器和 1 款直接法不带富集仪器的分析周期在 2 min 以后。直接法仪器的分析周期在 4 min~15 min 之间，55%的直接法仪器分析周期可在 10 min 以内。

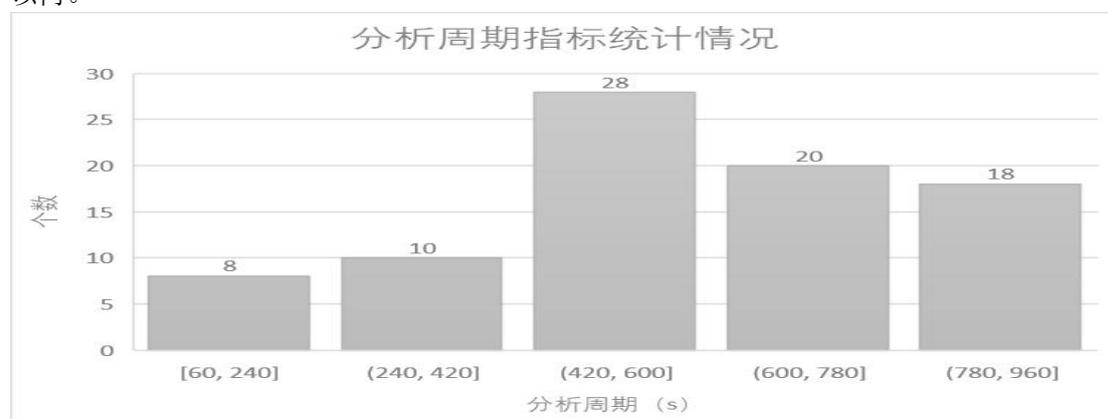


图 5 历年适用性检测数据统计-分析周期

另外，按照分析周期指标测试的检测方法，编制组对 10 款仪器开展了补充验证实验，包括直接富集法、差减法、直接反吹法仪器，如表 12 所示。差减法仪器分析周期在 2 min 以内；直接法仪器分析周期差别较大，在 4 min~15 min 之间。

表 12 分析周期指标测试数据

序号	仪器编号	仪器原理	分析周期 (s)
1	A	直接带富集	600
2	B	直接不带富集	180
3	C	差减法	60
4	D	直接带富集	300
5	E	差减法	120
6	F	直接带富集	720
7	G	差减法	120
8	H	直接带富集	540
9	I	直接带富集	540
10	J	直接带富集	900

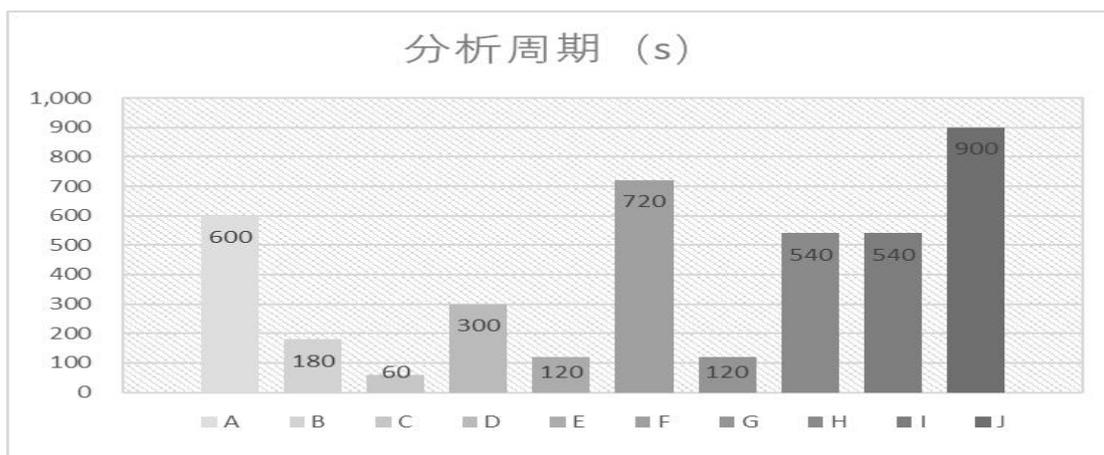


图 6 分析周期指标补充测试数据

4、确定指标限值

I 型仪器，着重考虑低浓度测量的准确性，放宽仪器的响应速度，规定分析周期为 15 min 以内，与《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）要求一致，现有的直接法仪器均可满足要求；

II 型仪器，着重考虑对现场污染的迅速捕捉能力，兼顾直接法和差减法原理特征，规定分析周期为 10 min，有 55% 的直接法仪器可满足要求。

5.6.3 检出限

检出限是指在给定的置信度内能够可靠地检出被待测物质的最小浓度，是评价仪器灵敏度的一个重要指标。检出限的限值规定应在现有仪器技术水平的基础上，尽可能满足实际监测工作的需要。

1、现行技术文件指标比较

《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）中规定非甲烷总烃的检出限 $\leq 0.07 \text{ mg/m}^3$ （以碳计，对应 130 nmol/mol ）；《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）中规定检出限 $\leq 50 \text{ nmol/mol}$ ，较为放宽，更适用于无组织监测等测量精度要求略低的评价需求；《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规范（试行）》（总站气字〔2021〕61 号）中规定检出限 $\leq 20 \text{ nmol/mol}$ ，适用于环境空气质量较低浓度水平的评价需求；《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中规定检出限 $\leq 25 \text{ nmol/mol}$ ，详见表 13。

表 13 “检出限”要求比较

技术文件	技术要求	
《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）	$\leq 130 \text{ nmol/mol}$	$\leq 1490 \text{ nmol/mol}$
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）	$\leq 50 \text{ nmol/mol}$	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规范（试行）》（总站气字〔2021〕61 号）	$\leq 20 \text{ nmol/mol}$	

技术文件	技术要求	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）	≤25 nmol/mol	
本标准	≤20 nmol/mol	≤50 nmol/mol

2、检测方法和检测用标准气体确定

编制组早期编制的《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中的检测方法为：待测仪器运行稳定后，通入除烃空气加标样品（ $3 \times \text{IDL} < \text{标准气体浓度} < 5 \times \text{IDL}$ ），待测量示值稳定后连续测量 7 次，计算测量结果的标准偏差，乘以 3.143 后作为检出限。

根据编制组日常的适用性检测工作经验，发现该检测方法存在两点不足：

①7 次测量的标准偏差比较小，但 7 次测量的均值与通入的标准气体浓度之间的示值误差较大。该示值误差偏差过大，说明仪器在测量该浓度的准确性无法保证。因此，在进行检出限指标检测时，应先确定 7 次测量均值的示值误差在一定范围内，有一定的准确性前提下，再计算检出限。

②检测该指标时用甲烷和丙烷的混合标气，混合比例为 1:1。对于差减法来说，该浓度条件下，不会出现两个大数相减获得一个小差值的情况，无法评价出差减法仪器真正的检出限。因此，在进行测试时，所用的标准气体混标的甲烷浓度，应始终保持在 $2 \mu\text{mol/molC}$ 左右，与环境大气中的甲烷本底浓度相符。

因此，结合检测中存在的问题，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中对检出限的要求，本标准规定“检出限”指标的检测方法为：待测仪器运行稳定后，通入除烃空气加标样品（ $3 \times \text{IDL} < \text{标准气体浓度} < 5 \times \text{IDL}$ ），待测量示值稳定后连续测量 7 次，记录每次测量值 x_i ，计算 7 次测量结果的平均值 \bar{x} ，测量结果平均值的示值误差应在 $\pm 20\%$ 以内，再计算 7 次测量结果的标准偏差，乘以 3.143 后作为检出限。

该指标检测中所用标准气体浓度，见表 14。

表 14 检测用标准气体

标准气体名称	I 型监测系统		II 型监测系统	
	丙烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	甲烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	丙烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	甲烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)
除烃空气加标样品	0.08	1.9~2.5	0.2	1.9~2.5

3、I 型监测系统的检出限指标确定

（1）前期数据基础

2020 年开始，编制组已开展 50 余款该类仪器的适用性检测工作，基本均为直接法仪器，只有 3 款仪器为差减法。在检测中，有 5 款仪器该指标超过 25 nmol/mol ，合格率为 90%。统计经检测合格仪器的检出限情况，见图 7。按照《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规范（试行）》（总站气字〔2021〕61 号）的管理要求，检出限应 $\leq 20 \text{ nmol/mol}$ ，则有 97% 的仪器可满足要求。

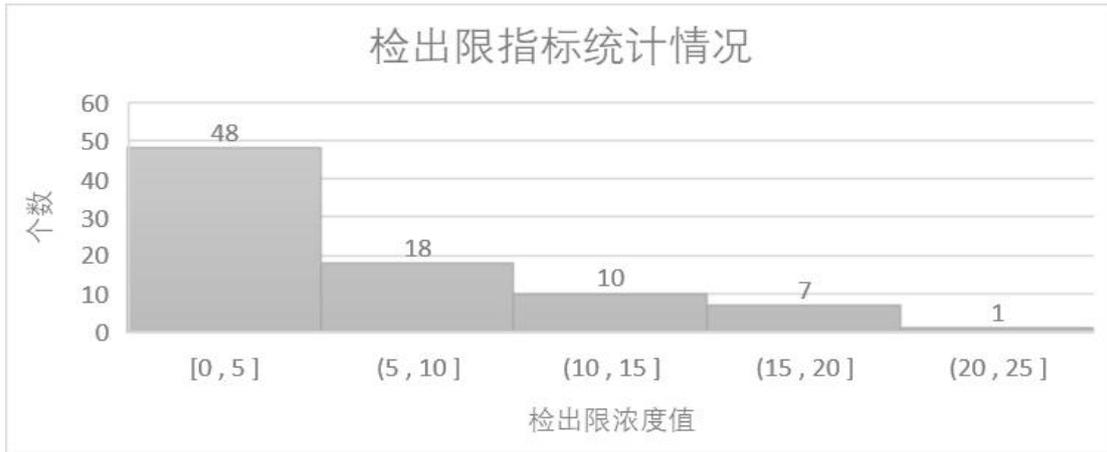


图 7 历年适用性检测数据统计-检出限

(2) 补充验证实验数据

按照调整后 I 型监测系统进行指标测试时所用的标准气体浓度，编制组从已经通过适用性检测的仪器中，挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业，于 2022 年开展补充验证测试。测试时，通入 80 nmol/mol 的丙烷标准气体，重复测试 7 次，按照公式计算标准偏差和检出限，测试结果见表 15。

从验证测试结果看，差减法仪器的检出限偏大或示值误差超过±20%，不满足要求。直接法仪器的相对标准偏差虽然比较小，检出限均<20 nmol/mol，甚至更小。但对于氢火焰离子化检测器的响应来说，直接法非甲烷总烃浓度需>20 nmol/mol 才会出峰，因此检出限指标定在 20 nmol/mol~30 nmol/mol 相对合理。

表 15 检出限测试数据（I 型）

序号	仪器编号	仪器原理	示值误差 (%)	检出限 (nmol/mol)
1	A	直接带富集	0.00%	2.26
2	B	直接不带富集	0.00%	5.66
3	C	差减法	10.97%	27.0
4	D	直接带富集	-4.12%	12.20
5	E	差减法	-22.94	25.3
6	F	直接带富集	-7.32%	4.57
7	G	差减法	20.36%	17.6
8	H	直接带富集	-0.80%	4.31
9	I	直接带富集	-0.96%	3.01
10	J	直接带富集	-6.59%	0.66

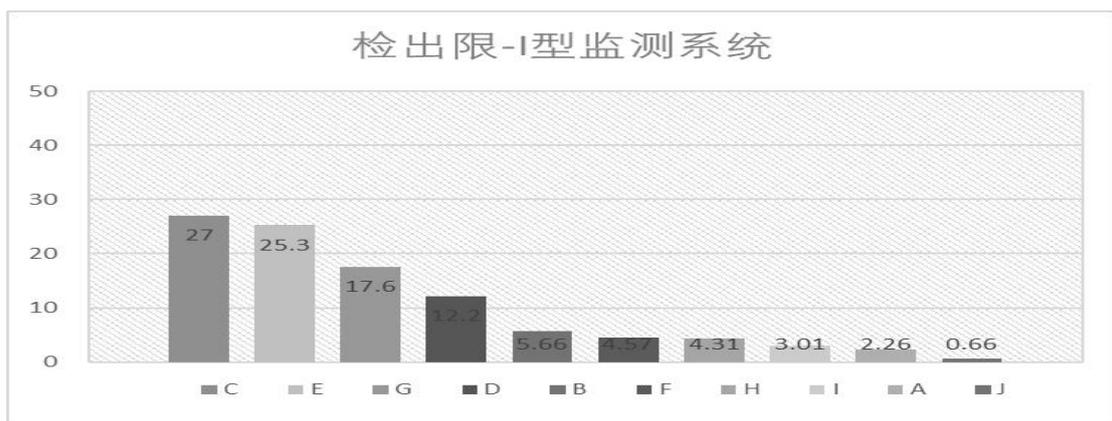


图 8 检出限指标测试数据（I 型）

(3) 确定指标限值

比较现行技术文件要求,结合验证数据中直接法仪器的检出限水平和环境空气的应用场景、目的,将《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)中的检出限要求由 ≤ 25 nmol/mol 加严至 ≤ 20 nmol/mol,规定 I 型监测系统的检出限应 ≤ 20 nmol/mol。

4、II 型监测系统的检出限指标确定

(1) 前期数据基础

2020 年开始,编制组已开展 50 余款该类仪器的适用性检测工作,基本均为直接法仪器,只有 3 款仪器为差减法。在检测中,有 5 款仪器该指标超过 25 nmol/mol,合格率为 90%。

(2) 补充验证实验数据

按照调整后 II 型监测系统进行指标测试时所用的标准气体浓度,编制组从已经通过适用性检测的仪器中,挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业,于 2022 年开展补充验证测试。测试时,通入 200 nmol/mol 的丙烷标准气体,重复测试 7 次,按照公式计算标准偏差和检出限,测试结果见表 16。

从验证测试结果看,差减法仪器受到甲烷高浓度的干扰较大,检出限高达 40 nmol/mol。按照《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018)中检出限 ≤ 50 nmol/mol 的规定,现有差减法仪器的检出限接近限值。

表 16 检出限测试数据（II 型）

序号	仪器编号	仪器原理	示值误差 (%)	检出限 (nmol/mol)
1	A	直接带富集	-1.77%	6.5
2	B	直接不带富集	0.54%	9.6
3	C	差减法	-4.79%	29.8
4	D	直接带富集	1.68%	1.7
5	E	差减法	1.29%	39.8
6	F	直接带富集	2.79%	6.1
7	G	差减法	-0.86%	33.8

序号	仪器编号	仪器原理	示值误差 (%)	检出限 (nmol/mol)
8	H	直接带富集	-0.54%	6.1
9	I	直接带富集	-1.74%	6.6
10	J	直接带富集	0.03%	5.8

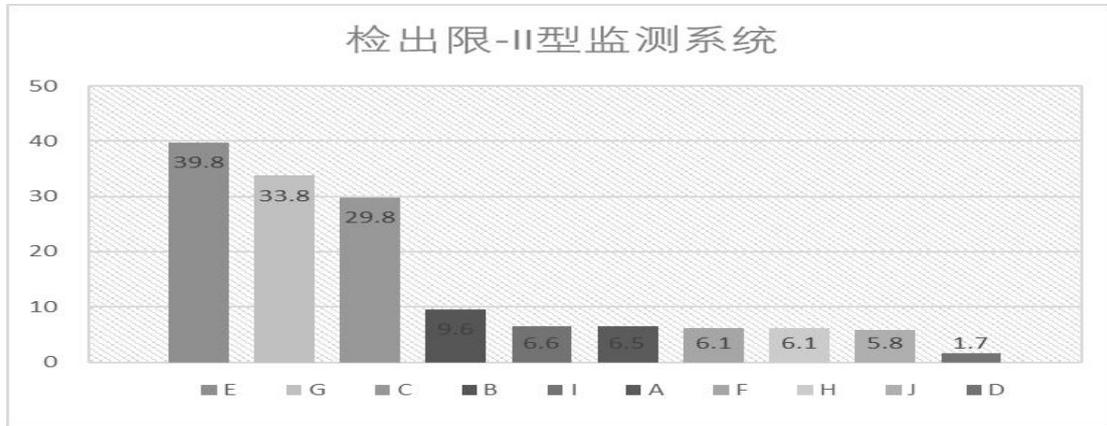


图 9 检出限指标测试数据 (II 型)

(3) 确定指标限值

比较现行技术文件要求，结合验证数据和无组织的应用场景、目的，规定 II 型监测系统的检出限应 ≤ 50 nmol/mol。

5.6.4 空白

空白指标用来评价仪器测量的本底情况，零点测量的准确性。仪器的空白值应在检出限以内，相关技术文件中对空白指标的要求，均符合该原则。

1、现行技术文件指标比较

《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) 中规定非甲烷总烃的空白 ≤ 0.07 mg/m³ (以碳计，对应 130 nmol/mol)；《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018) 中规定空白 ≤ 50 nmol/mol；《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定 (试行)》(总站气字〔2021〕61 号) 中规定空白 ≤ 20 nmol/mol，详见表 17。

表 17 “空白”要求比较

技术文件	技术要求	
《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)	≤ 130 nmol/mol	≤ 1490 nmol/mol
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018)	≤ 50 nmol/mol	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定 (试行)》(总站气字〔2021〕61 号)	≤ 20 nmol/mol	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)	/	
本标准	≤ 20 nmol/mol	≤ 50 nmol/mol

2、检测方法

编制组早期编制的《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中没有设置该指标。参考《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）中对“空白”指标的检测方法，本标准规定“空白”指标的检测方法为：待测仪器运行稳定后，通入零气，测定环境空气非甲烷总烃浓度，作为空白值。

3、I型监测系统的空白指标确定

编制组从已经通过适用性检测的仪器中，挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业，于2022年开展验证测试。按照空白指标测试的检测方法，10款I型监测系统的测试结果见表18，10款仪器的空白都比较小，在10 nmol/mol以内。结合验证数据和环境空气的应用场景、目的，按照检出限的限值，规定I型监测系统的空白应 ≤ 20 nmol/mol。

表 18 空白测试数据（I型）

序号	仪器编号	仪器原理	空白（nmol/mol）
1	A	直接带富集	1.84
2	B	直接不带富集	0.00
3	C	差减法	0.00
4	D	直接带富集	0.90
5	E	差减法	2.40
6	F	直接带富集	4.70
7	G	差减法	0.00
8	H	直接带富集	1.40
9	I	直接带富集	1.05
10	J	直接带富集	1.20

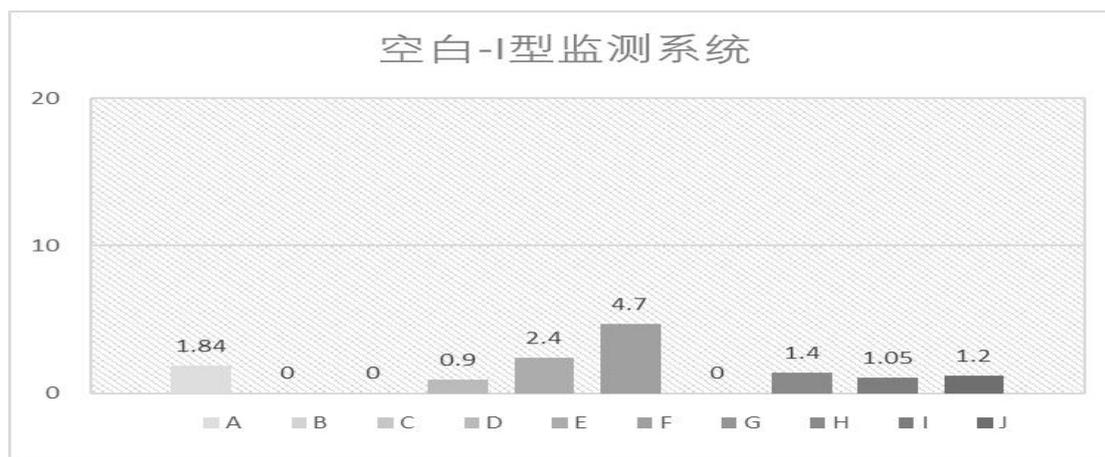


图 10 空白指标测试数据（I型）

4、II型监测系统的空白指标确定

编制组从已经通过适用性检测的仪器中，挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业，

于 2022 年开展验证测试。按照空白指标测试的检测方法，10 款 I 型监测系统的测试结果见表 19，10 款仪器的空白都比较小，在 20 nmol/mol 以内。结合验证数据和环境空气的应用场景、目的，按照检出限的限值，规定 II 型监测系统的空白应 ≤ 50 nmol/mol。

表 19 空白测试数据（II 型）

序号	仪器编号	仪器原理	空白 (nmol/mol)
1	A	直接带富集	3.46
2	B	直接不带富集	1.2
3	C	差减法	1
4	D	直接带富集	8.2
5	E	差减法	11
6	F	直接带富集	2.2
7	G	差减法	1.2
8	H	直接带富集	5.65
9	I	直接带富集	3.05
10	J	直接带富集	13.02



图 11 空白指标测试数据（II 型）

5.6.5 示值误差

示值误差指标是评价仪器准确性的常用指标，用于判断仪器在量程范围内测量的准确度情况。

1、现行技术文件指标比较

《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）中规定线性误差指标测试时，使用 20%、40%、60%和 80%量程点作为测试点，误差范围在满量程的 $\pm 2\%$ 。

《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）中，用校准曲线和相对示值误差两个指标来评价仪器的线性度和准确度。选取量程范围内的 5 个点作为测试点，

误差范围在±10%以内。

《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定（试行）》（总站气字〔2021〕61号）中用校准曲线和准确性两个指标来评价仪器的线性度和准确度。仪器的测量量程为1 μmol/mol，要求最低点为0.05 μmol/mol，最高点为1 μmol/mol，且包括20%量程点（对应浓度0.2 μmol/mol）和80%量程点（对应浓度0.8 μmol/mol），误差范围在±10%以内。

《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中规定线性误差指标测试时，使用5%、25%、45%、65%和85%量程点作为测试点，误差范围在满量程的±1%。

表 20 “准确性”要求比较

技术文件	技术要求	
《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）	±2%F.S.（20%、40%、60%、80%量程点）	
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）	±10%（20%、80%量程点）	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定（试行）》（总站气字〔2021〕61号）	±10%（20%、80%量程点）	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）	±1%F.S.（5%、25%、45%、65%、85%量程点）	
本标准	±5%（20%量程点） ±3%（80%量程点）	±3%（20%量程点） ±2%（80%量程点）

2、检测方法和检测用标准气体确定

编制组早期编制的《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》

（HJC-ZY84-2020）中使用5%、25%、45%、65%和85%量程点作为测试点，根据历年适用性检测经验，选择低和高浓度两个点基本可代表仪器的准确性。因此，本标准选取20%和80%量程两个点为代表，用示值误差评价仪器在整个测量范围的准确性。

规定：待测仪器运行稳定后，将20%量程标准气体通入待测仪器，待测量示值稳定后记录测量值，使用同一浓度量程标准气体重复上述操作至少6次，计算待测仪器测量值的平均值和20%量程示值误差。将20%量程标准气体更换为80%量程标准气体，重复上述操作，计算待测仪器的80%量程示值误差。该指标检测中所用标准气体浓度，见表21。

表 21 检测用标准气体

标准气体名称	I 型监测系统		II 型监测系统	
	丙烷浓度 (μmol/molC)	甲烷浓度 (μmol/molC)	丙烷浓度 (μmol/molC)	甲烷浓度 (μmol/molC)
20%量程标准气体	0.4	1.9~2.5	3	1.9~2.5
80%量程标准气体	1.6	1.9~2.5	12	1.9~2.5

3、I 型监测系统的示值误差指标确定

（1）前期数据基础

2020年开始,编制组已开展50余款该类仪器的适用性检测工作,基本均为直接法仪器,只有3款仪器为差减法。在检测中,有4款仪器线性误差超过 $\pm 1\%F.S.$ (绝对误差 $\pm 50\text{ nmol/mol}$),合格率为92%。统计经检测合格仪器的线性误差情况见图12。

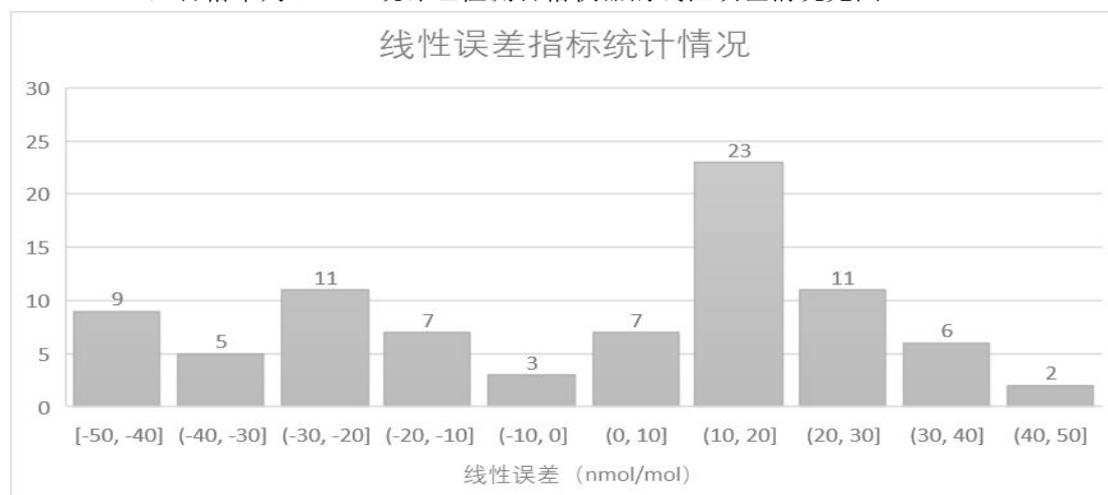


图12 历年适用性检测数据统计-线性误差

(2) 补充验证实验数据

按照调整后I型监测系统进行指标测试时所用的标准气体浓度,编制组从已经通过适用性检测的仪器中,挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业,于2022年开展补充验证测试,测试结果见表22。从验证测试结果看,10款仪器的20%量程示值误差均在 $\pm 5\%$ (绝对偏差为 $\pm 20\text{ nmol/mol}$)以内,80%量程示值误差均在 $\pm 3\%$ (绝对偏差为 $\pm 48\text{ nmol/mol}$)以内。

表22 示值误差测试数据(I型)

序号	仪器编号	仪器原理	20%量程示值误差(%)	80%量程示值误差(%)
1	A	直接带富集	0.03%	0.44%
2	B	直接不带富集	1.05%	-0.12%
3	C	差减法	-0.65%	0.05%
4	D	直接带富集	3.40%	-1.81%
5	E	差减法	1.06%	-1.39%
6	F	直接带富集	-2.10%	0.23%
7	G	差减法	4.12%	-0.55%
8	H	直接带富集	0.93%	-0.28%
9	I	直接带富集	1.01%	0.53%
10	J	直接带富集	0.71%	-1.50%

(3) 确定指标限值

按照《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规范（试行）》（总站气字〔2021〕61号）的管理要求，示值误差为±10%，超过该规定中24 h 漂移的误差限值，过于宽松。

比较现行技术文件要求，结合验证数据和环境空气的应用场景、目的，在《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）的基础上进一步加严指标，从绝对误差±50 nmol/mol 加严至±20 nmol/mol (20%量程点)/±48 nmol/mol (80%量程点)。

因此，规定I型监测系统的20%量程示值误差在±5%以内，80%量程示值误差在±3%以内。

4、II 型监测系统的示值误差指标确定

(1) 前期数据基础

2020 年开始，编制组已开展 50 余款该类仪器的适用性检测工作，基本均为直接法仪器，只有 3 款仪器为差减法。在检测中，有 4 款仪器线性误差超过±1%F.S.，合格率为 92%。

(2) 补充验证实验数据

按照调整后 II 型监测系统进行指标测试时所用的标准气体浓度，编制组从已经通过适用性检测的仪器中，挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业，于 2022 年开展补充验证测试，测试结果见表 23。从验证测试结果看，10 款仪器的 20%量程示值误差均在±3%以内；80%量程示值误差基本在±2%以内，只有 1 款仪器超过-2%。

表 23 示值误差测试数据（II 型）

序号	仪器编号	仪器原理	20%量程示值误差 (%)	80%量程示值误差 (%)
1	A	直接带富集	-0.11%	0.22%
2	B	直接不带富集	0.46%	0.35%
3	C	差减法	0.12%	0.01%
4	D	直接带富集	-0.84%	-0.53%
5	E	差减法	-1.35%	-0.22%
6	F	直接带富集	-0.28%	0.93%
7	G	差减法	-0.26%	-1.10%
8	H	直接带富集	2.43%	0.59%
9	I	直接带富集	1.88%	0.70%
10	J	直接带富集	2.70%	-2.03%

(3) 确定指标限值

按照《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）的管理要求，示值误差为±10%，超过该规定中24 h 漂移的误差限值，过于宽松。

结合验证数据和无组织的应用场景、目的，规定 II 型监测系统的 20%量程示值误差在±3%以内，补充验证实验中仪器均满足；80%量程示值误差在±2%以内，补充验证实验中仪器有 1 款不满足，合格率为 90%。

5.6.6 精密度

精密度是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,并用相对标准偏差表示。

1、现行技术文件指标比较

现行针对该类监测系统性能评价的相关技术文件中,对监测系统的精度要求基本相同,详见表 24。

表 24 “精密度”要求比较

技术文件	技术要求	
《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)	≤2%	
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018)	≤5%	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定(试行)》(总站气字〔2021〕61号)	≤5%	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)	≤5%	
本标准	≤5% (20%量程点) ≤3% (80%量程点)	≤3% (20%量程点) ≤2% (80%量程点)

2、检测方法和检测用标准气体确定

检测方法与编制组早期编制的《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)中的检测方法保持一致。

规定:待测仪器运行稳定后,分别通入浓度为20%及80%量程标准气体,待测量示值稳定后,记录测量示值,使用同一浓度量程标准气体重复上述操作至少6次,计算相对标准偏差作为精密度。该指标检测中所用标准气体浓度与示值误差指标一致。

3、I型监测系统的精密度指标确定

(1) 前期数据基础

2020年开始,编制组已开展50余款该类仪器的适用性检测工作,基本均为直接法仪器,只有3款仪器为差减法。统计经检测合格仪器的精密度情况见图13,均≤5%,98%的仪器精密度≤2%。

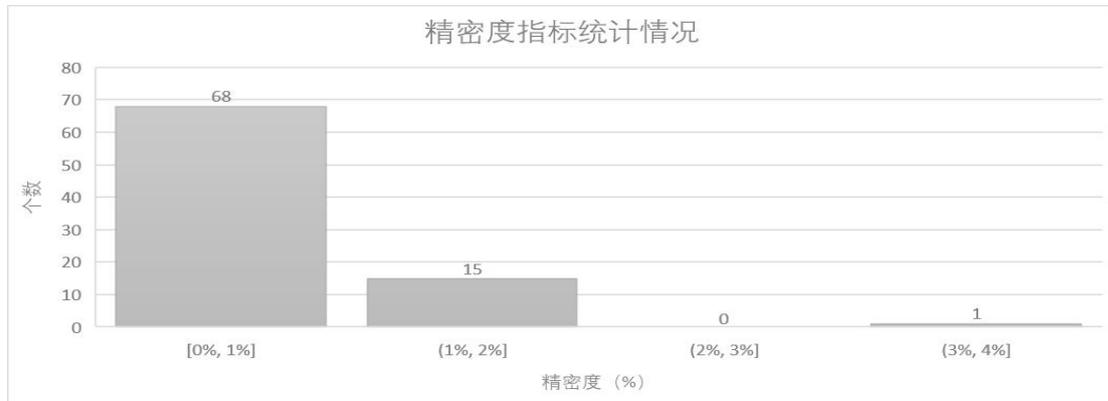


图 13 历年适用性检测数据统计-精密度

(2) 补充验证实验数据

按照调整后 I 型监测系统进行指标测试时所用的标准气体浓度，编制组从已经通过适用性检测的仪器中，挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业，于 2022 年开展补充验证测试，测试结果见表 25。从验证测试结果看，10 款仪器的 20%量程精密度均 $\leq 3\%$ ，80%量程精密度均 $\leq 2\%$ 。

表 25 精密度测试数据（I 型）

序号	仪器编号	仪器原理	20%量程精密度（%）	80%量程精密度（%）
1	A	直接带富集	0.21%	0.44%
2	B	直接不带富集	0.19%	0.28%
3	C	差减法	0.52%	0.22%
4	D	直接带富集	0.53%	0.20%
5	E	差减法	1.40%	0.48%
6	F	直接带富集	1.14%	0.97%
7	G	差减法	2.45%	0.37%
8	H	直接带富集	1.23%	0.36%
9	I	直接带富集	0.40%	0.46%
10	J	直接带富集	0.11%	0.14%

（3）确定指标限值

结合验证数据和环境空气的应用场景、目的，在《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）的基础上进一步加严指标，从精密度 $\leq 5\%$ 加严至 $\leq 3\%$ （20%量程点）/ $\leq 2\%$ （80%量程点），合格率为 98%。

因此，规定 I 型监测系统的 20%量程精密度 $\leq 3\%$ ，80%量程精密度 $\leq 2\%$ 。

4、II 型监测系统的精密度指标确定

（1）前期数据基础

2020 年开始，编制组已开展 50 余款该类仪器的适用性检测工作，基本均为直接法仪器，只有 3 款仪器为差减法，精密度均 $\leq 5\%$ 。

（2）补充验证实验数据

按照调整后 II 型监测系统进行指标测试时所用的标准气体浓度，编制组从已经通过适用性检测的仪器中，挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业，于 2022 年开展补充验证测试，测试结果见表 26。20%量程精密度均 $\leq 1\%$ ，80%量程精密度有一款超过 1%。

表 26 精密度测试数据（II 型）

序号	仪器编号	仪器原理	20%量程精密度（%）	80%量程精密度（%）
1	A	直接带富集	0.50%	0.32%
2	B	直接不带富集	0.60%	0.13%
3	C	差减法	0.11%	0.26%
4	D	直接带富集	0.16%	0.27%
5	E	差减法	0.20%	0.12%

序号	仪器编号	仪器原理	20%量程精密度 (%)	80%量程精密度 (%)
6	F	直接带富集	0.51%	0.06%
7	G	差减法	0.39%	0.29%
8	H	直接带富集	0.17%	0.22%
9	I	直接带富集	0.31%	0.29%
10	J	直接带富集	0.16%	1.08%

(3) 确定指标限值

结合验证数据和无组织的应用场景、目的，参考《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)中精密度 $\leq 2\%$ 的规定，在《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)的基础上进一步加严指标，从精密度 $\leq 5\%$ 加严至 $\leq 2\%$ 。

因此，规定II型监测系统的20%量程精密度 $\leq 2\%$ ，80%量程精密度 $\leq 2\%$ 。

5.6.7 高浓度残留

高浓度残留规定了每个分析周期过后仪器内部管路、捕集阱、色谱柱等的清洁程度，较低的残留能保证连续分析数据的准确性，残留越少越好。

1、现行技术文件指标比较

《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018)中规定高浓度残留 $\leq 1\%$ ；《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定(试行)》(总站气字(2021)61号)中规定高浓度残留 $\leq 1\%$ ，换算的绝对值为 $\leq 150 \text{ nmol/mol}$ 和 $\leq 10 \text{ nmol/mol}$ ，详见表27。

表27 “高浓度残留”要求比较

技术文件	技术要求	
《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)	/	
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018)	$\leq 1\%$	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定(试行)》(总站气字(2021)61号)	$\leq 1\%$	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)	/	
本标准	$\leq 40 \text{ nmol/mol}$	$\leq 100 \text{ nmol/mol}$

2、检测方法和检测用标准气体确定

参考《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018)，本标准规定：待测仪器运行稳定后，通入80%量程标准气体五个循环后，立即采集零气，第一个分析周期所得非甲烷总烃测定值即为残留浓度。

该指标检测中所用标准气体浓度，见表28。

表 28 检测用标准气体

标准气体名称	I 型监测系统		II 型监测系统	
	丙烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	甲烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	丙烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	甲烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)
80%量程标准气体	1.6	1.9~2.5	12	1.9~2.5

3、I 型监测系统的高浓度残留指标确定

编制组从已经通过适用性检测的仪器中,挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业,于 2022 年开展验证测试。按照高浓度残留指标测试的检测方法,通入 1600 nmol/mol 标准气体五个循环后,立即采集零气,第一个分析周期所得非甲烷总烃测定值即为残留浓度。10 款 I 型监测系统的测试结果见表 29, 10 款仪器的高浓度残留均 ≤ 40 nmol/mol。

结合验证数据和环境空气的应用场景、目的,按照检出限和空白的指标限值,规定 I 型监测系统的高浓度残留 ≤ 40 nmol/mol。

表 29 高浓度残留测试数据 (I 型)

序号	仪器编号	仪器原理	高浓度残留 (nmol/mol)
1	A	直接带富集	16.6
2	B	直接不带富集	0
3	C	差减法	0
4	D	直接带富集	2
5	E	差减法	23
6	F	直接带富集	34
7	G	差减法	0
8	H	直接带富集	0.02
9	I	直接带富集	14
10	J	直接带富集	0

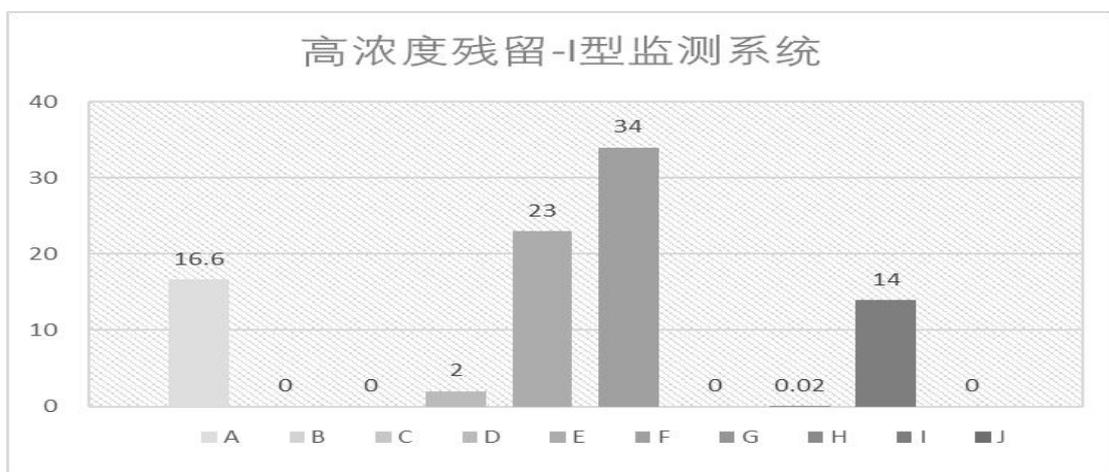


图 14 高浓度残留指标测试数据 (I 型)

4、II 型监测系统的高浓度残留指标确定

编制组从已经通过适用性检测的仪器中，挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业，于 2022 年开展验证测试。按照高浓度残留指标测试的检测方法，通入 12000 nmol/mol 标准气体五个循环后，立即采集零气，第一个分析周期所得非甲烷总烃测定值即为残留浓度。10 款 II 型监测系统的测试结果见表 30，10 款仪器的高浓度残留均 ≤ 100 nmol/mol。

结合验证数据和无组织监测的应用场景、目的，按照检出限和空白的指标限值，规定 II 型监测系统的高浓度残留 ≤ 100 nmol/mol。

表 30 高浓度残留测试数据（II 型）

序号	仪器编号	仪器原理	高浓度残留（nmol/mol）
1	A	直接带富集	25.82
2	B	直接不带富集	2
3	C	差减法	3
4	D	直接带富集	14.78
5	E	差减法	71.8
6	F	直接带富集	80.4
7	G	差减法	3
8	H	直接带富集	4
9	I	直接带富集	40
10	J	直接带富集	12.13

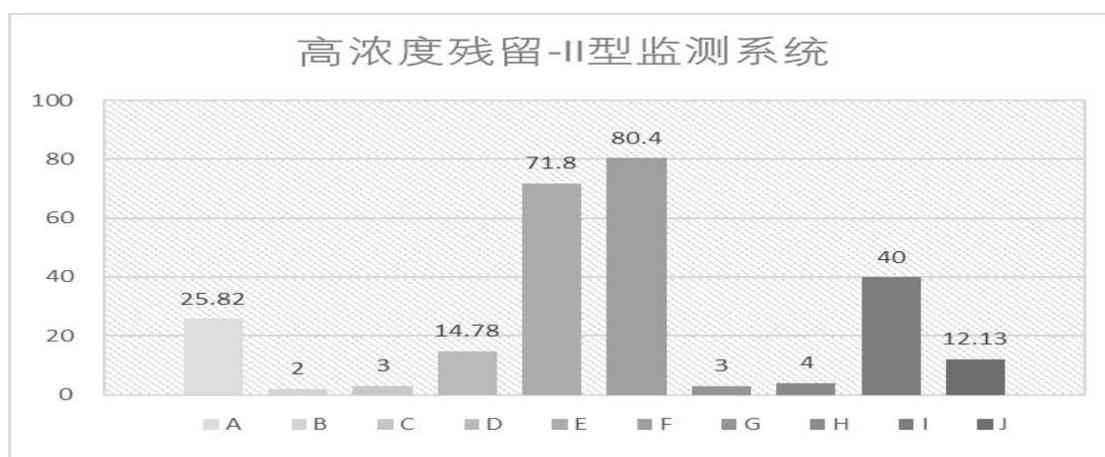


图 15 高浓度残留指标测试数据（II 型）

5.6.8 响应因子

非甲烷总烃是除甲烷外在 FID 检测器上有响应的气态有机化合物的总和，其物质种类繁多。但，不同的物质在 FID 检测器上的响应是不同的，仅用甲烷丙烷的混合标准气体无法准确代表实际环境中更为复杂的非甲烷总烃组成，造成监测数据无法反映实际的污染情况，数据准确性有待进一步评估。

1、现行技术文件指标比较

日本环境省告示第六十一号《挥发性有机物浓度的测定法》，选取了三种物质（甲苯、乙酸乙酯、三氯乙烯），分别代表了芳香烃、含氧衍生物和卤代烃，规定其对应响应因子范围分别为： ≥ 0.65 ， $0.9\sim 1.05$ ， $0.95\sim 1.1$ 。

《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）中规定高浓度残留 $\leq 1\%$ ；丙烷 $0.9\sim 1.2$ 、脂肪烃 $0.8\sim 1.2$ 、芳香烃 $0.8\sim 1.2$ 、二氯甲烷 $0.75\sim 1.15$ ；《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）中规定乙酸乙酯 ≥ 0.70 、甲苯 $0.90\sim 1.05$ 、三氯乙烯 $0.95\sim 1.10$ ；《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规范（试行）》（总站气字〔2021〕61号）中规定乙酸乙酯 ≥ 0.60 、甲苯 $0.90\sim 1.05$ 、三氯乙烯 $0.95\sim 1.10$ ；《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中规定乙酸乙酯 ≥ 0.65 、甲苯 $0.90\sim 1.05$ 、三氯乙烯 $0.95\sim 1.10$ ，详见表 31。

表 31 “响应因子”要求比较

技术文件	技术要求
《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）	丙烷 $0.9\sim 1.2$ 脂肪烃 $0.8\sim 1.2$ 芳香烃 $0.8\sim 1.2$ 二氯甲烷 $0.75\sim 1.15$
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）	乙酸乙酯 ≥ 0.70 甲苯 $0.90\sim 1.05$ 三氯乙烯 $0.95\sim 1.10$
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规范（试行）》（总站气字〔2021〕61号）	乙酸乙酯 ≥ 0.60 甲苯 $0.90\sim 1.05$ 三氯乙烯 $0.95\sim 1.10$
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）	乙酸乙酯 ≥ 0.65 甲苯 $0.90\sim 1.05$ 三氯乙烯 $0.95\sim 1.10$
本标准	乙酸乙酯 ≥ 0.65 甲苯 $0.90\sim 1.05$ 三氯乙烯 $0.95\sim 1.10$

2、检测方法和检测用标准气体确定

检测方法由编制组早期编制的《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中的检测方法保持一致。规定：待测仪器运行稳定后，分别通入浓度值为量程的50%的甲苯、乙酸乙酯和三氯乙烯标准气体，测量示值稳定后分别记录各气体连续3次测量示值，计算各组分响应因子。该指标检测中所用标准气体浓度，见表32。

表 32 检测用标准气体

标准气体名称	I 型监测系统 ($\mu\text{mol/molC}$)	II 型监测系统 ($\mu\text{mol/molC}$)
丙烷	1.0	7.5
甲苯	1.0	7.5
乙酸乙酯	1.0	7.5

三氯乙烯	1.0	7.5
------	-----	-----

3、验证实验数据

2020 年开始，编制组已开展 50 余款该类仪器的适用性检测工作，统计经检测合格仪器的响应因子情况见图 16。

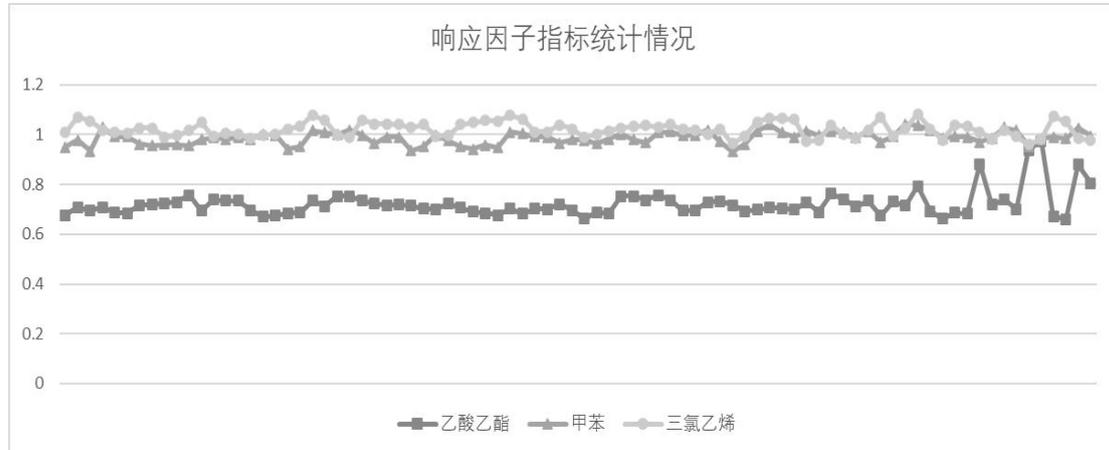


图 16 历年适用性检测数据统计-响应因子

4、确定指标限值

结合验证实验数据，保持与《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）要求一致，规定含氧烃的响应因子 ≥ 0.65 ，芳香烃响应因子为 0.90~1.05，卤代烃响应因子为 0.95~1.10。

5.6.9 富集效率

1、指标意义

捕集阱通过富集填料和低温捕集高温解吸的方式，来富集空气中的非甲烷总烃。但，非甲烷总烃是多种挥发性有机物的组合，表现为不同的含碳量和沸点。不同物质沸点的差异，导致其低温富集所需的温度点不同，高温解吸所需的温度点也不同。而且，捕集阱中的填料有的是单一物质填料、有的是复合填料，不同填料对不同的挥发性有机物的捕集能力也存在差异。这就导致，带捕集阱的直接法仪器，虽然具有较低的检出能力，但是不同仪器之间的设计差异，导致实际测量结果之间存在较大差异。

因此，编制组根据近几年的适用性检测经验，设计了“富集效率”指标，用含碳量的两个极端点物质来评价仪器整体的富集效率。乙烯的含碳量为 2 个碳，其沸点低，较易解吸，但捕集需较低温度；正十一烷的含碳量为 11 个碳，其沸点高，捕集较为容易，但解吸需较高温度，且容易残留。

该指标只针对带捕集阱的直接法仪器。

2、检测方法和检测用标准气体确定

参考《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定（试行）》（总站气字〔2021〕61 号）中“多组分测试示值误差”指标的检测方法，规定：

待测仪器运行稳定后，将 50% 量程的乙烯标准气体通入待测仪器，待测量示值稳定后记

录测量值，使用同一浓度量程标准气体重复上述操作至少3次，计算待测仪器对该乙烯的富集效率。将标准气体更换为50%量程的正十一烷标准气体，重复上述操作，计算待测仪器对该正十一烷的富集效率。该指标检测中所用标准气体浓度，见表33。

表 33 检测用标准气体

标准气体名称	I 型监测系统 ($\mu\text{mol/molC}$)	II 型监测系统 ($\mu\text{mol/molC}$)
丙烷	1.0	7.5
乙烯	1.0	7.5
正十一烷	1.0	7.5

3、验证实验数据

编制组对 6 款仪器进行了富集效率的测试，测试结果见表 34。

表 34 富集效率测试数据

序号	仪器编号	乙烯	正十一烷
1	A	99.6%	84.2%
2	B	92.8%	68.8%
3	C	61.5%	78.8%
4	D	98.9%	72.6%
5	E	109.9%	68.3%
6	F	72.4%	60.3%

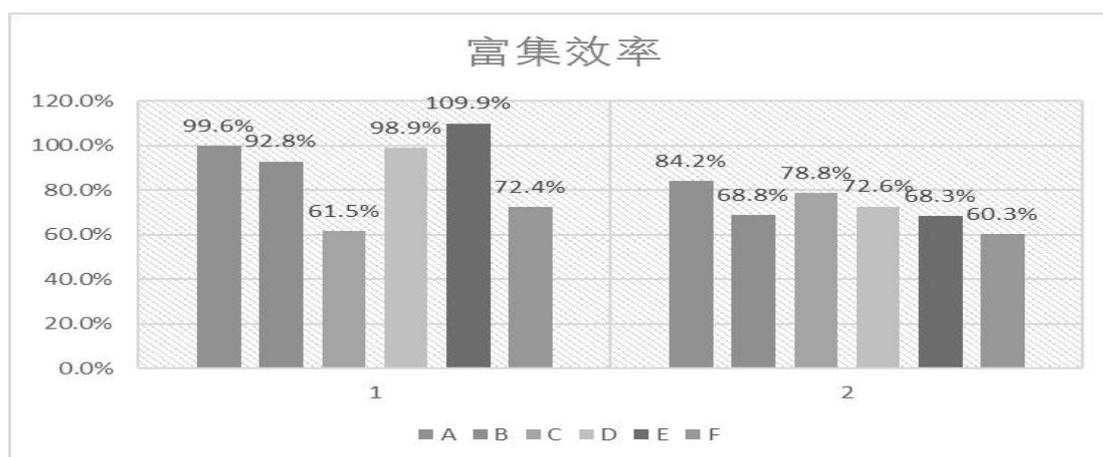


图 17 富集效率指标测试数据

4、确定指标限值

参考《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规范（试行）》（总站气字〔2021〕61号）中“多组分测试示值误差”指标中对乙烯和正十一烷的测量误差要求，规定乙烯和正十一烷的富集效率 $\geq 60\%$ 。

5.6.10 湿度影响

1、指标意义

为了更为客观评价仪器的适用性水平，通过标气加湿的方式，模拟实际大气环境条件，评价仪器对于湿度测量的干扰影响情况。尤其对于带富集的直接法仪器，绝对湿度量相对较大，对仪器测量结果的影响更大。根据实际大气的温湿度条件和实验室的温度环境条件，以相对湿度80%点作为极端考核点。

2、检测方法和检测用标准气体确定

检测方法与编制组早期编制的《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中的检测方法保持一致。规定：待测仪器运行稳定后，通入浓度为50%量程的干燥标准气体；测量示值稳定后分别记录连续3次测量示值；然后分别通入相对湿度为80%的同等浓度标准气体，测量示值稳定后分别记录连续3次测量示值，计算相对偏差作为仪器湿度影响。该指标检测中所用标准气体浓度，见表35。

表 35 检测用标准气体

标准气体名称	I 型监测系统		II 型监测系统	
	丙烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	甲烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	丙烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	甲烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)
50%量程标准气体	1.0	1.9~2.5	7.5	1.9~2.5

3、验证实验数据

2020年开始，编制组已开展50余款该类仪器的适用性检测工作，基本均为直接法仪器，只有3款仪器为差减法。统计经检测合格仪器的湿度影响情况见图18。

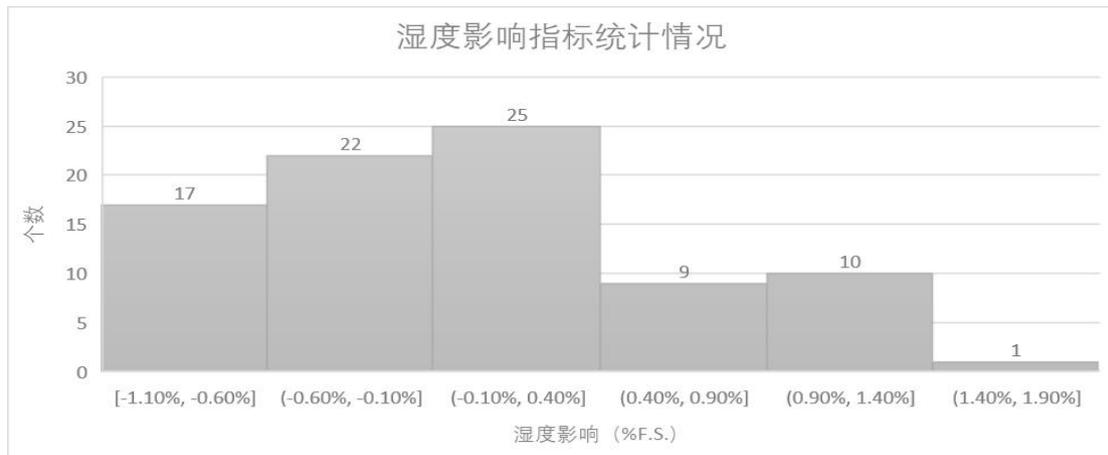


图 18 历年适用性检测数据统计-湿度影响

4、确定指标限值

结合验证实验数据和仪器的测量范围，规定 I 型监测系统的湿度影响在±5%以内；II 型监测系统的湿度影响在±3%以内。

5.6.11 环境温度影响

环境温度影响测试指标评价仪器在不同温度情况下的抗干扰能力，该指标为较为常规的仪器指标。参考《环境空气气态污染物连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654）标准中的检测方法，检测中的标准气体浓度与湿度影响一致，规定 I 型监测系统的环境温度影响在±5%以内；II 型监测系统的环境温度影响在±3%以内。

5.6.12 电压影响

电压影响测试指标评价仪器在不同电压情况下的抗干扰能力，该指标为较为常规的仪器指标。参考《环境空气气态污染物连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ654）标准中的检测方法，检测中的标准气体浓度与湿度影响一致，规定 I 型监测系统的电压影响测试在±5%以内；II 型监测系统的电压影响测试在±3%以内。

5.6.13 采样口和校准口浓度偏差

采样口和校准口浓度偏差指标评价仪器在不同进气口的一致性，该指标为较为常规的仪器指标。参考《环境空气气态污染物连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ654）标准中的检测方法，检测中的标准气体浓度与湿度影响一致，规定 I 型监测系统的采样口和校准口浓度偏差在±5%以内；II 型监测系统的采样口和校准口浓度偏差在±3%以内。

5.6.14 24 h 漂移

24 h 漂移评价仪器在 24 h 内分别测量标准气体时仪器测量值的变化，体现其短时间定量的稳定性。

1、现行技术文件指标比较

《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）中规定 24 h 的零点漂移在±50 nmol/mol 以内、20%量程点漂移在±3%以内、80%量程点漂移在±3%以内；《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定（试行）》（总站气字〔2021〕61号）中规定 24 h 的零点漂移在±50 nmol/mol 以内、20%量程点漂移在±5%以内、80%量程点漂移在±5%以内；《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》（HJC-ZY84-2020）中规定 24 h 的 20%量程点漂移不在±2% F.S.以内、80%量程点漂移在±2% F.S.以内，详见表 36。

表 36 “24 h 漂移”要求比较

技术文件	技术要求
《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）	/
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》（DB31/T 1090-2018）	零点±50 nmol/mol；20%量程±3%；80%量程±3%
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定（试行）》（总站气字〔2021〕61号）	零点±20 nmol/mol；20%量程±5%；80%量程±5%
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业	20%量程±2%F.S.；80%量程±2%F.S.

技术文件	技术要求	
指导书》(HJC-ZY84-2020)		
本标准	20%量程±5%; 80%量程±3%	20%量程±3%; 80%量程±2%

2、检测方法和检测用标准气体确定

参考《环境空气气态污染物连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654)中漂移的检测方法,规定:待测仪器运行稳定后,通入20%量程标准气体,记录连续3次测量示值;继续通入80%量程标准气体,记录连续3次测量示值。通气结束后,待测仪器连续运行24h(期间不允许任何校准和维护),然后重复上述操作,并分别记录稳定后各浓度连续3次测量示值。计算2次均值的差值,作为24h漂移。考虑指标测试的偶然性,要求该指标测试7次,取7次的最大值。

该指标检测中所用标准气体浓度与示值误差指标一致。

3、I型监测系统的24h漂移指标确定

(1) 前期数据基础

2020年开始,编制组已开展50余款该类仪器的适用性检测工作,基本均为直接法仪器,只有3款仪器为差减法。统计经检测合格仪器的20%量程的24h漂移情况见图19,其相对误差均在±10%以内,95%仪器的相对误差在±5%以内;80%量程的24h漂移情况见图20,其相对误差均在±2.5%以内。

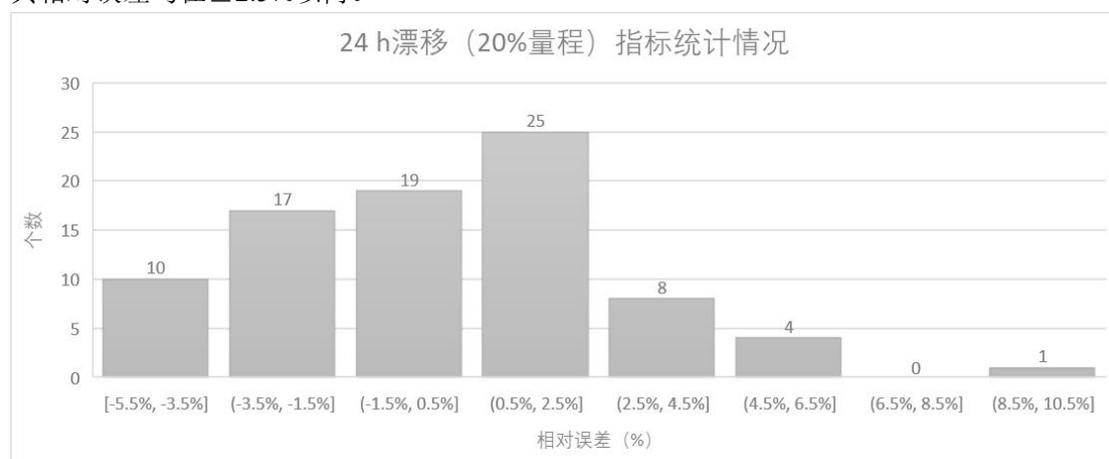


图 19 历年适用性检测数据统计-24 h 漂移 (20%量程)

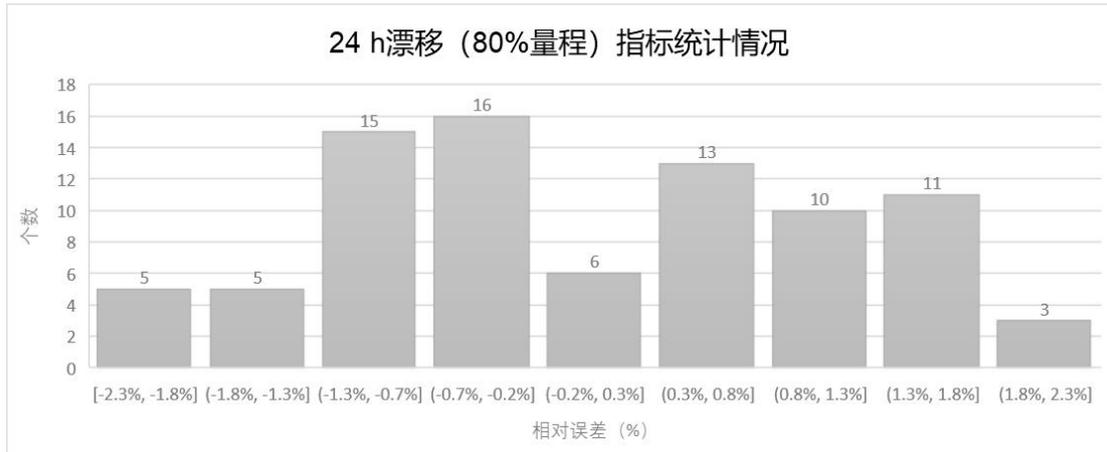


图 20 历年适用性检测数据统计-24 h 漂移 (80%量程)

(2) 补充验证实验数据

按照调整后 I 型监测系统进行指标测试时所用的标准气体浓度, 编制组从已经通过适用性检测的仪器中, 挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业, 于 2022 年开展补充验证测试, 测试结果见表 37。从验证测试结果看, 10 款仪器的 20%量程的 24 h 漂移均在 $\pm 5\%$ 以内, 80%量程的 24 h 漂移均在 $\pm 3\%$ 以内。

表 37 24 h 漂移测试数据 (I 型)

序号	仪器编号	仪器原理	20%量程漂移 (%)	80%量程漂移 (%)
1	A	直接带富集	-2.22%	1.09%
2	B	直接不带富集	-1.64%	-0.35%
3	C	差减法	0.63%	-0.39%
4	D	直接带富集	-2.77%	-0.79%
5	E	差减法	3.29%	1.62%
6	F	直接带富集	2.44%	-0.90%
7	G	差减法	-2.34%	-0.07%
8	H	直接带富集	-1.69%	0.05%
9	I	直接带富集	1.51%	0.22%
10	J	直接带富集	0.98%	0.36%

(3) 确定指标限值

按照《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定 (试行)》(总站气字〔2021〕61 号)的管理要求, 24 h 漂移的误差限值为 $\pm 5\%$ 。

比较现行技术文件要求, 结合验证数据和环境空气的应用场景、目的, 在《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)的基础上进一步加严指标, 将 20%量程的 24 h 漂移从 $\pm 10\%$ 加严至 $\pm 5\%$, 合格率为 95%。80%量程的 24 h 漂移的相对误差要求几乎保持不变。

因此, 规定 I 型监测系统的 20%量程的 24 h 漂移在 $\pm 5\%$ 以内, 80%量程的 24 h 漂移在

±3%以内。

4、II型监测系统的24 h 漂移指标确定

(1) 前期数据基础

2020年开始,编制组已开展50余款该类仪器的适用性检测工作,基本均为直接法仪器,只有3款仪器为差减法。统计经检测合格仪器的20%量程的24 h 漂移,其相对误差均在±10%以内,95%仪器的相对误差在±5%以内;80%量程的24 h 漂移,其相对误差均在±2.5%以内。

(2) 补充验证实验数据

按照调整后II型监测系统进行指标测试时所用的标准气体浓度,编制组从已经通过适用性检测的仪器中,挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业,于2022年开展补充验证测试,测试结果见表38。从验证测试结果看,10款仪器的20%量程的24 h 漂移均在±3%以内;80%量程的24 h 漂移基本在±2%以内,有1款超过,合格率为90%。

表 38 24 h 漂移测试数据 (II 型)

序号	仪器编号	仪器原理	20%量程漂移 (%)	80%量程漂移 (%)
1	A	直接带富集	2.22%	1.95%
2	B	直接不带富集	-1.19%	1.51%
3	C	差减法	-1.49%	0.50%
4	D	直接带富集	-0.75%	-0.06%
5	E	差减法	1.43%	-0.98%
6	F	直接带富集	0.97%	-1.05%
7	G	差减法	0.64%	0.11%
8	H	直接带富集	1.72%	-0.28%
9	I	直接带富集	1.14%	0.36%
10	J	直接带富集	-0.10%	-2.10%

(3) 确定指标限值

按照《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018)的管理要求,24 h 漂移的误差限值为±3%。

比较现行技术文件要求,结合验证数据和无组织监测的应用场景、目的,在《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)的基础上进一步加严指标至±3% (20%量程) / ±2% (80%量程),合格率可达90%。

因此,规定II型监测系统的20%量程的24 h 漂移在±3%以内,80%量程的24 h 漂移在±3%以内。

5.6.15 7 d 漂移

7 d 漂移评价仪器长时间定量、定性的稳定能力。

1、现行技术文件指标比较

《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)中规定7

d 的 20%量程点漂移在 $\pm 2\%$ F.S. 以内、80%量程点漂移在 $\pm 2\%$ F.S. 以内。

表 39 “7 d 漂移”要求比较

技术文件	技术要求	
《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)	/	
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018)	/	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规定(试行)》(总站气字〔2021〕61号)	/	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)	20%量程 $\pm 2\%$ F.S.; 80%量程 $\pm 2\%$ F.S.	
本标准	20%量程 $\pm 5\%$; 80%量程 $\pm 3\%$	20%量程 $\pm 3\%$; 80%量程 $\pm 2\%$

2、检测方法和检测用标准气体确定

参考《环境空气气态污染物连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ654)中漂移的检测方法,规定:

待测仪器运行稳定后,通入 20%量程标准气体,记录连续 3 次测量示值;继续通入 80%量程标准气体,记录连续 3 次测量示值。通气结束后,待测仪器连续运行至少 7 d(期间不允许任何手动维护和校准),重复上述操作,并分别记录稳定后读数。计算两次均值的差值,作为 7 d 漂移。考虑指标测试的偶然性,要求该指标测试 3 次,取 3 次的最大值。

该指标检测中所用标准气体浓度与示值误差指标一致。

3、I 型监测系统的 7 d 漂移指标确定

(1) 前期数据基础

2020 年开始,编制组已开展 50 余款该类仪器的适用性检测工作,基本均为直接法仪器,只有 3 款仪器为差减法。统计经检测合格仪器的 20%量程的 7 d 漂移情况见图 21,其相对误差均在 $\pm 10\%$ 以内,94%仪器的相对误差在 $\pm 5\%$ 以内,83%仪器的相对误差在 $\pm 3\%$ 以内;80%量程的 7 d 漂移情况见图 22,其相对误差均在 $\pm 2.5\%$ 以内,95%仪器的相对误差在 $\pm 2\%$ 以内。

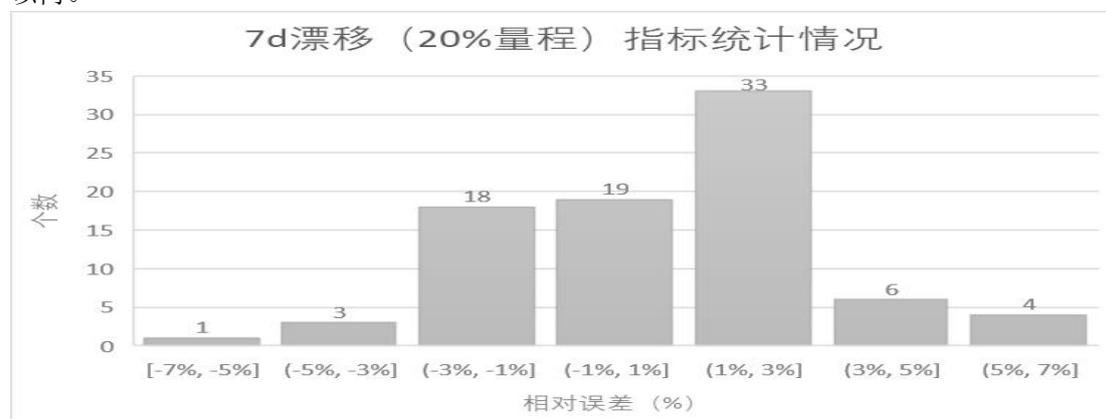


图 21 历年适用性检测数据统计-7 d 漂移 (20%量程)

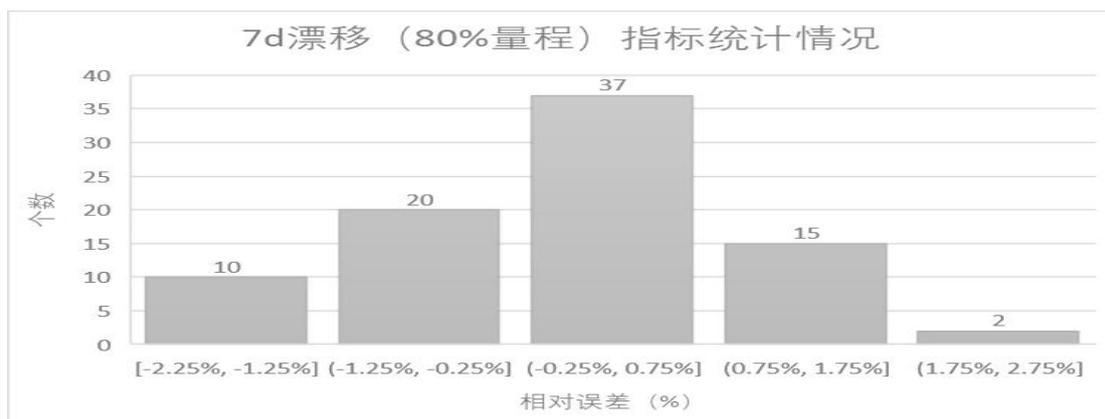


图 22 历年适用性检测数据统计-7 d 漂移 (80%量程)

(2) 补充验证实验数据

按照调整后 I 型监测系统进行指标测试时所用的标准气体浓度, 编制组从已经通过适用性检测的仪器中, 挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业, 于 2022 年开展补充验证测试, 测试结果见表 40。从验证测试结果看, 10 款仪器的 20%量程的 7 d 漂移均在 $\pm 5\%$ 以内; 80%量程的 7 d 漂移基本在 $\pm 3\%$ 以内, 有 1 款超过 3%, 合格率为 90%。

表 40 7 d 漂移测试数据 (I 型)

序号	仪器编号	仪器原理	20%量程漂移 (%)	80%量程漂移 (%)
1	A	直接带富集	-2.97%	2.02%
2	B	直接不带富集	-2.64%	-0.54%
3	C	差减法	4.33%	-1.72%
4	D	直接带富集	-3.24%	-0.42%
5	E	差减法	2.82%	3.33%
6	F	直接带富集	3.21%	-0.61%
7	G	差减法	-1.34%	0.76%
8	H	直接带富集	-2.64%	1.16%
9	I	直接带富集	1.75%	0.63%
10	J	直接带富集	-3.60%	-1.24%

(3) 确定指标限值

结合验证数据和环境空气的应用场景、目的, 在《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020) 的基础上进一步加严指标, 将 20%量程的 7 d 漂移从 $\pm 10\%$ 加严至 $\pm 5\%$, 合格率可达到 94%。80%量程的 7 d 漂移几乎保持不变, 合格率为 90%。

因此, 规定 I 型监测系统的 20%量程的 7 d 漂移在 $\pm 5\%$ 以内, 80%量程的 7 d 漂移在 $\pm 3\%$ 以内。

4、II型监测系统的7d漂移指标确定

(1) 前期数据基础

2020年开始,编制组已开展50余款该类仪器的适用性检测工作,基本均为直接法仪器,只有3款仪器为差减法。统计经检测合格仪器的20%量程的7d漂移的相对误差均在±10%以内,94%仪器的相对误差在±5%以内,83%仪器的相对误差在±3%以内;80%量程的7d漂移的相对误差均在±2.5%以内,95%仪器的相对误差在±2%以内。

(2) 补充验证实验数据

按照调整后II型监测系统进行指标测试时所用的标准气体浓度,编制组从已经通过适用性检测的仪器中,挑选性能表现稳定且具有自主研发能力的企业,于2022年开展补充验证测试,测试结果见表41。从验证测试结果看,10款仪器的20%量程的7d漂移均在±3%以内;80%量程的7d漂移基本在±2%以内,1款超过2%,合格率为90%。

表41 7d漂移测试数据(II型)

序号	仪器编号	仪器原理	20%量程漂移(%)	80%量程漂移(%)
1	A	直接带富集	1.36%	0.63%
2	B	直接不带富集	-2.04%	1.93%
3	C	差减法	-0.76%	-2.05%
4	D	直接带富集	-0.07%	0.40%
5	E	差减法	-0.16%	-0.78%
6	F	直接带富集	0.64%	-1.34%
7	G	差减法	-0.56%	-0.64%
8	H	直接带富集	1.79%	-0.07%
9	I	直接带富集	1.54%	0.91%
10	J	直接带富集	1.21%	0.48%

(3) 确定指标限值

结合验证数据和环境空气的应用场景、目的,在《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)的基础上进一步加严指标,将20%量程的7d漂移从±10%加严至±5%,合格率可达到83%。80%量程的7d漂移几乎保持不变,合格率可达90%。

因此,规定II型监测系统的20%量程的7d漂移在±3%以内,80%量程的7d漂移在±2%以内。

5.6.16 平行性

平行性评价仪器在一定生产控制条件下,同型号仪器之间测量数据的一致性、可比性和准确性。

1、现行技术文件指标比较

《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)中规定仪器的平行性≤5%。

表 42 “平行性”要求比较

技术文件	技术要求	
《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)	/	
《环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范》(DB31/T 1090-2018)	/	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规范(试行)》(总站气字〔2021〕61号)	/	
《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)	5%	
本标准	5%	3%

2、检测方法和检测用标准气体确定

与《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统检测作业指导书》(HJC-ZY84-2020)中的检测方法基本一致，测试设备的数量由2台调整为3台。规定：3台(套)同型号待测仪器运行稳定后，3台(套)待测仪器依次通入浓度为20%量程值、50%量程值、80%量程值3种标准气体，测量示值稳定后分别记录3台(套)仪器通入各浓度标准气体连续3次测量示值。计算通入每种浓度标准气体3台(套)待测仪器测量示值的相对标准偏差，即为平行性。该指标检测中所用标准气体浓度，见表43。

表 43 检测用标准气体

标准气体名称	I型监测系统		II型监测系统	
	丙烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	甲烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	丙烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)	甲烷浓度 ($\mu\text{mol/molC}$)
20%量程标准气体	0.4	1.9~2.5	3	1.9~2.5
50%量程标准气体	1.0	1.9~2.5	7.5	1.9~2.5
80%量程标准气体	1.6	1.9~2.5	12	1.9~2.5

3、验证实验数据

2020年开始，编制组已开展50余款该类仪器的适用性检测工作，统计经检测合格仪器的平行性情况见图23。

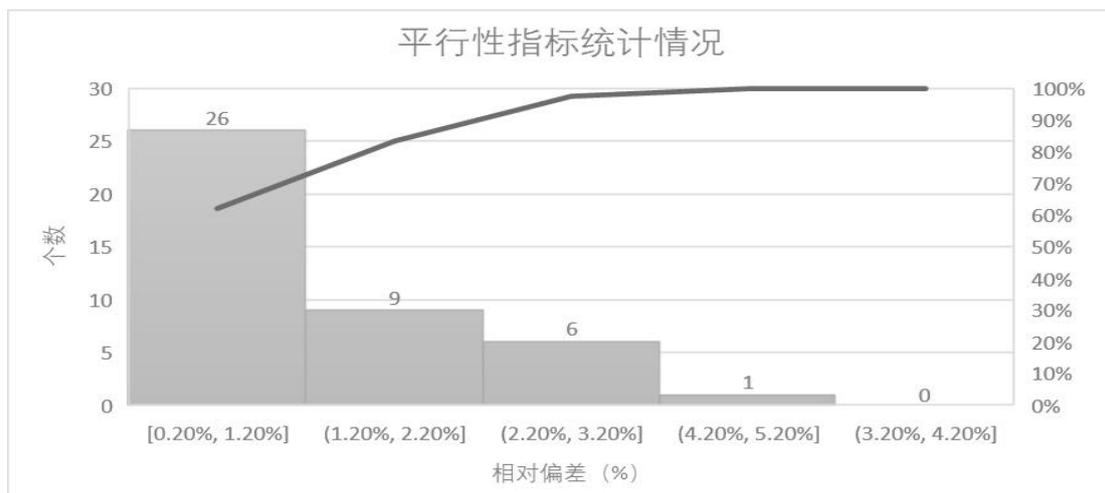


图 23 历年适用性检测数据统计-平行性

4、确定指标限值

结合验证实验数据和精密度指标的要求，规定I型监测系统的平行性 $\leq 5\%$ ；II型监测系统的平行性 $\leq 3\%$ 。

5.6.17 实际样品一致性

实际样品测试是评价仪器测量实际样品准确性、一致性的重要指标，更能体现仪器在监测环境中的适用性。

考虑无组织排放的环境条件比较突变，超标排放属于个别情况，无法通过短期的实际样品测试代表仪器的实际适用环境，因此该指标只针对 I 类监测系统，只在常规大气环境条件下进行实际样品测试。而且，环境空气中的非甲烷总烃浓度相对较低，更需要考验仪器的抗干扰能力和准确性。

参考《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）中平行性测试的检测方法，使用一段时间小时值的相对标准偏差的均方根作为实际样品一致性。

对于指标的确定，以仪器的检出限和精密度指标的表现，按照浓度划分，规定：当浓度 ≤ 200 nmol/mol，一致性应 ≤ 20 nmol/mol；当浓度 ≥ 200 nmol/mol，一致性应 $\leq 10\%$ 。

5.6.18 有效数据率

有效数据率是反映仪器运行稳定性能的重要指标。

本标准规定：待测仪器运行稳定后，开始连续30 d的运行，测试有效数据率。每天通入20%量程标准气体，开展日核查。当日核查数据超过示值误差的要求时，其前24 h的数据均记为异常数据。期间详细记录每次维护时间及内容，记为维护数据。当仪器故障导致的数据缺失，记为缺失数据。统计30 d内异常数据、维护数据和缺失数据的小时数，计算有效数据率，应符合要求。

按照每周进行一次维护校准的周期来评估，30 d需进行4次正常的维护，因此规定有效数据率 $\geq 85\%$ 。

6 方法验证

6.1 方法验证的方案

本标准验证单位由编制单位组织，在中国环境监测总站北京昌平兴寿检测基地进行了10个型号环境空气非甲烷总烃连续监测系统的性能测试，包括直接法、差减法、直接反吹仪器原理。同时，结合了近几年的仪器适用性检测数据。

本标准制定验证的方案：首先使用编制标准对仪器的技术要求、性能要求等进行试验和检查，提出编制标准方法的适用性；其次，使用编制标准的技术要求和检测方法对各个指标进行了性能测试，汇总分析测试结果并同标准编制中的性能指标要求进行比较评价，验证标准编制中各性能指标的科学性和合理性。

6.2 方法验证过程

本次编制标准的方法验证工作主要由标准编制单位组织集中验证完成，验证过程中在统一的实验条件下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进行了多型号仪器验证测试，得到了大量的仪器测试基础数据，在此基础上汇总，形成了《方法验证数据汇总报告》，见附件一。

7 标准实施建议

本标准规定的环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统的技术要求、性能指标和检测方法。各仪器生产厂商在研发、生产和检验环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统时应严格执行本标准；各检测机构在对该系统进行性能检测时也应严格按照本标准的规定要求进行。

8 标准征求意见稿技术审查情况

2024年3月27日，生态环境部监测司组织召开了标准征求意见稿的技术审查会。本次会议采用视频会议的形式，与会专家通过质询、讨论，认为标准内容详实准确，并一致同意该标准进行征求意见，形成以下审查意见：

- 一、标准编制单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组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、进一步完善标准文本中非甲烷总烃、直接法、差减法等术语定义；明确 I 型和 II 型仪器的分类，细化方法原理表述；
- 2、进一步对编制说明中部分验证数据进行分类归纳；
- 3、按照《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。

2024年3月，按照专家组提出的意见，编制组对标准文本内容进行了详细的修改，主

要的修改内容见表 1。另外，对编制说明内容进行相应调整，对指标验证数据进行分类归纳。

9 参考文献

- [1] Method for the Determination of Non-Methane Organic Compounds (NMOC) in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration and Direct Flame Ionization Detection (PDFID) : U.S.EPA METHOD TO-12 :2005[S].
- [2] Standard Test Method for Determination of Non-Methane Organic Compounds (NMOC) in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration and Direct Flame Ionization Detection Method (Metric) :U.S.EPA D5953M-96:2009[S].
- [3] Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography:U.S.EPA 40 CFR Part 60 Method 18:2023[S].
- [4] Determination of Total Gaseous Nonmethane Organic Emissions as Carbon:U.S.EPA 40 CFR Part 60 Method 25:2023 [S].
- [5] Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column : U.S.EPA Method 524: 1983[S].
- [6] Purgeable Halocarbons by the Purge Trap Method:U.S.EPA Method Study 24, Method 601 : 1984[S].
- [7] Purgeable Aromatics:U.S.EPA Method Study 25, Method 602:1984[S].
- [8] Purgeable (GC/MS) :U.S.EPA Method Study 29, Method 624:1984[S].
- [9] Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS):U.S.EPA Method 8260B:2017[S].
- [10] Volatile Organic Compounds by vacuum distillation in combination with GasChromatography/Mass Spectrometry (VD/GC/MS): U.S.EPA Method 8261: 1999[S].
- [11] 挥发性有机物浓度的测定法：日本环境省告示第六十一号[S].
- [12] 环境保护部. 环境空气质量标准：GB 3095-2012 [S].北京：中国标准出版社，2013.
- [13] 河北省环境保护厅和河北省质量技术监督局. 环境空气质量非甲烷总烃限值：DB 13/1577-2012 [S].北京：中国标准出版社，2013.
- [14] 国家环境保护局.大气污染物综合排放标准：GB 16297-1996 [S]. 北京：中国标准出版社，1997.
- [15] 国家环境保护总局.储油库大气污染物排放标准：GB 20950-2007 [S]. 北京：中国标准出版社，2008.
- [16] 国家环境保护总局.加油站大气污染物排放标准： GB 20952-2007 [S]. 北京：中国标准出版社，2008.
- [17] 环境保护部.炼焦化学工业污染物排放标准：GB 16171-2012 [S]. 北京：中国标准出版社，2013.
- [18] 环境保护部.橡胶制品工业污染物排放标准：GB 27632-2011 [S]. 北京：中国标准出版社，2012.
- [19] 环境保护部.电池工业污染物排放标准：GB 30484-2013 [S]. 北京：中国标准出版社，

2014.

- [20] 环境保护部. 轧钢工业大气污染物排放标准: GB 28665-2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [21] 上海市质量技术监督局. 上海市大气污染物综合排放标准: DB 31/933-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [22] 环境保护部. 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]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [23] 环境保护部. 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]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [24] 生态环境部. 环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法: HJ 1010-2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [25] 生态环境部. 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]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [26] 上海市质量技术监督局. 环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范: DB31/T 1090-2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [27] 环境保护部. 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃ 和 CO) 连续自动监测系统技术要求及检测方法: HJ 654-2013 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [28] 生态环境部. 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 653-2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [29] 生态环境部. 固定污染源非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法: HJ 1013-2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.

附件一

方法验证报告

方法名称：环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统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：张杨 高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊八号乙 电话：010-84943046

报告编写人及职称：张杨 高级工程师

报告日期：2023 年 12 月 1 日

一、验证实验的目的和内容

验证指标的检测方法、指标设置的合理性；

二、验证实验的安排

(一) 测试中所用的仪器和设备

本次验证测试中有 10 款 I 型监测系统和 II 型监测系统，测试中所用到的自动仪器及主要工作原理情况如下：

附表 1 参与测试的自动监测仪器清单

仪器编号	测试原理	工作流程
A	直接法	环境空气以 20 ml/min 恒定流量通过采样系统采集 3.5 min 后，依次经过定量环和富集管，富集管由 TEC 制冷模块控温 10 °C 对样品中的非甲烷总烃进行富集；采样完成后系统自动切换多通阀，定量环内样气进入 PQ 柱分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器 (FID) 检出甲烷含量；甲烷出峰完成后，加热富集管，对非甲烷总烃实现快速脱附，由氢火焰离子化检测器 (FID) 检出非甲烷总烃含量。
B	反吹直接法	采样系统以恒定的流量将环境空气采集进入多通阀定量环，样气通过色谱柱分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器 (FID) 检出甲烷含量；切换多通阀，载气反吹样气中剩余组分进入氢火焰离子化检测器 (FID) 测定非甲烷总烃含量。
C	差减法	环境空气以恒定的流量通过采样系统，依次经过样品预处理和定量环，其中一路由甲烷柱分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器 (FID) 检出甲烷含量，另一路经由总烃柱进入氢火焰离子化检测器 (FID) 检出总烃含量，两者相减得到非甲烷总烃含量。
D	直接法	环境空气以恒定的流量通过采样系统采集 3 min 后，依次经过定量环和低温捕集阱，低温捕集阱在 10 °C 对非甲烷总烃进行富集；采样完成后切换多通阀，定量环内样气进入甲烷柱分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器 (FID) 检出甲烷含量；甲烷出峰完成后，加热捕集阱至 160 °C，对非甲烷总烃实现快速脱附，由氢火焰离子化检测器 (FID) 检出非甲烷总烃含量。
E	差减法	环境空气以恒定的流量通过采样系统，进入定量环，其中一路由甲烷柱分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器 (FID) 检出甲烷含量；另一路经由总烃柱进入氢火焰离子化检测器 (FID) 检出总烃含量，两者相减得到非甲烷总烃含量。
F	直接法	环境空气以恒定的流量通过采样系统采集 2 min 后，依次经过定量环和低温捕集阱，低温捕集阱在 0 °C 对非甲烷总烃进行富集，然后加热捕集阱至 300 °C，对非甲烷总烃实现快速脱附，由氢火焰离子化检测器 (FID) 检出非甲烷总烃含量；切换多通阀，定量环内样气进入甲烷柱分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器 (FID) 检出甲烷含量。
G	差减法	环境空气以恒定的流量通过采样系统，进入定量环，其中一路由甲烷柱分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器 (FID) 检出甲烷含量；另一路经由总烃柱进入氢火

仪器编号	测试原理	工作流程
		焰离子化检测器（FID）检出总烃含量，两者相减得到非甲烷总烃含量。
H	直接法	环境空气以恒定的流量（100 ml/min）通过采样系统，采集 1 min，依次经过低温捕集阱和定量环（1 ml），低温捕集阱在 5 °C 对样品中的非甲烷总烃进行富集。采样完成后，定量环内样气进入甲烷柱分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器（FID）检出甲烷含量；系统自动切换多通阀，加热低温捕集阱至 160 °C，对非甲烷总烃实现快速脱附，由氢火焰离子化检测器（FID）检出非甲烷总烃含量。
I	直接法	环境空气以恒定的流量（50 ml/min）通过采样系统，采集 2 min，依次经过低温捕集阱和定量环（1 ml），低温捕集阱在 -30 °C 对样品中的非甲烷总烃进行富集。采样完成后，加热低温捕集阱至 250 °C，对非甲烷总烃实现快速脱附，由氢火焰离子化检测器（FID）检出非甲烷总烃含量；系统自动切换多通阀，定量环内样气进入甲烷柱分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器（FID）检出甲烷含量。
J	直接法	环境空气以恒定的流量（35 ml/min）通过采样系统，采集 2 min，依次经过定量环（1 ml）和低温捕集阱，低温捕集阱在 10 °C 对样品中的非甲烷总烃进行富集。采样完成后，加热低温捕集阱至 300 °C，对非甲烷总烃实现快速脱附，由氢火焰离子化检测器（FID）检出非甲烷总烃含量；系统自动切换多通阀，定量环内样气进入甲烷柱分离出甲烷，由氢火焰离子化检测器（FID）检出甲烷含量。

（二）验证方案

按照标准中的技术指标和检测方法，选取多款仪器进行验证。

三、验证结果

（一）分析周期

分析周期指环境空气非甲烷总烃连续监测系统连续运行时给出两组测量结果之间的时间间隔，连续 3 天共测量 3 次。测试结果如下：

附表 2 分析周期测试结果

序号	仪器编号	仪器原理	分析周期（s）
1	A	直接带富集	600
2	B	直接不带富集	180
3	C	差减法	60
4	D	直接带富集	300
5	E	差减法	120
6	F	直接带富集	720
7	G	差减法	120
8	H	直接带富集	540
9	I	直接带富集	540
10	J	直接带富集	900

(二) 检出限

待测仪器运行稳定后，通入除烃空气加标样品（ $3 \times \text{IDL} < \text{标准气体浓度} < 5 \times \text{IDL}$ ），待测量示值稳定后连续测量 7 次，记录每次测得浓度值，计算所取得数据的标准偏差，以 3.143 倍标准偏差表示检出限。测试结果如下：

附表 3 检出限测试结果（I 型）

仪器名称	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	80.61	80.11	66.6	84.70	106.7	84.13	89.0	82.83	81.81	85.21
2	80.08	82.19	75.2	88.20	98.8	85.65	94.0	82.17	79.27	85.02
3	79.71	80.90	70.5	84.60	97.6	86.05	107.0	79.25	80.60	85.40
4	79.44	81.09	88.3	85.90	94.8	84.74	94.0	79.58	81.72	85.10
5	79.06	76.76	62.3	83.00	83.5	86.00	99.0	80.69	81.54	85.47
6	79.90	78.58	70.6	80.20	99.9	85.70	95.0	80.29	80.36	85.12
7	81.19	80.35	65.2	76.50	107.3	88.74	96.0	79.65	80.07	85.57
均值	80.00	80.00	71.2	83.30	98.4	85.86	96.3	80.64	80.77	85.27
标气值	80	80	80.0	80	80.0	80	80.0	80	80	80
示值误差	0.00%	0.00%	10.97%	-4.12%	-22.94%	-7.32%	20.36%	-0.80%	-0.96%	-6.59%
标准偏差	0.72	1.80	8.6	3.88	8.0	1.45	5.6	1.37	0.96	0.21
检出限	2.26	5.66	27.0	12.20	25.3	4.57	17.6	4.31	3.01	0.66

附表 4 检出限测试结果（II 型）

仪器名称	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	200.97	197.24	181.2	196.3	185.0	196.55	179	202.67	203.71	198.41
2	202.44	198.62	184.2	196	203.4	192.14	207	204.20	206.78	198.87
3	202.54	201.70	191.2	196.6	211.0	193.71	191	198.44	202.45	198.89
4	203.24	200.45	186.6	196.3	206.6	197.36	212	201.33	204.57	198.41
5	203.60	195.25	189.6	197.6	202.7	192.80	200	200.05	201.74	202.30
6	204.41	195.79	189.7	196.8	188.0	194.99	199	201.34	200.52	199.91
7	207.57	203.39	210.4	196.9	221.4	193.43	200	199.55	204.57	202.78
均值	203.54	198.92	190.4	196.64	202.6	194.43	198.3	201.08	203.48	199.94
标气值	200	200	200	200	200	200	200.0	200	200	200
示值误差	-1.77%	0.54%	-4.79%	1.68%	1.29%	2.79%	-0.86%	-0.54%	-1.74%	0.03%
标准偏差	2.08	3.06	9.5	0.53	12.7	1.95	10.8	1.95	2.09	1.85
检出限	6.53	9.62	29.8	1.65	39.8	6.13	33.8	6.12	6.56	5.82

(三) 空白

待测仪器运行稳定后，通入零气，测定非甲烷总烃浓度，作为空白值。测试结果如下：

附表 5 空白测试结果（I 型）

序号	仪器编号	仪器原理	空白（nmol/mol）
1	A	直接带富集	1.84
2	B	直接不带富集	0.00
3	C	差减法	0.00
4	D	直接带富集	0.90
5	E	差减法	2.40
6	F	直接带富集	4.70
7	G	差减法	0.00
8	H	直接带富集	1.40
9	I	直接带富集	1.05
10	J	直接带富集	1.20

附表 6 空白测试结果（II 型）

序号	仪器编号	仪器原理	空白（nmol/mol）
1	A	直接带富集	3.46
2	B	直接不带富集	1.2
3	C	差减法	1
4	D	直接带富集	8.2
5	E	差减法	11
6	F	直接带富集	2.2
7	G	差减法	1.2
8	H	直接带富集	5.65
9	I	直接带富集	3.05
10	J	直接带富集	13.02

(四) 示值误差和精密度

待测仪器运行稳定后，将 20%量程标准气体通入待测仪器，待测量示值稳定后记录测量值，使用同一浓度量程标准气体重复上述操作至少 6 次，将 20%量程标准气体更换为 80%量程标准气体，重复上述操作。测试结果如下：

附表 7 20%量程点的示值误差和精密度测试结果（I 型）

仪器名称	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	398.86	404.14	398.22	414.10	401.01	397.82	396.08	395.95	402.37	402.40

仪器名称	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
2	399.51	403.45	394.62	410.20	409.31	394.11	423.39	405.49	403.78	403.27
3	400.49	403.95	398.86	415.40	397.14	385.13	417.51	400.74	404.46	402.22
4	399.96	403.53	395.08	416.10	401.41	391.47	420.63	409.25	406.87	403.01
5	400.78	404.56	399.52	413.80	404.30	388.24	421.74	402.87	402.72	402.90
6	401.06	405.53	398.16	411.90	412.31	392.82	419.49	408.09	403.98	403.34
7	400.11	404.19	397.41	413.58	404.25	391.60	416.47	403.73	404.03	402.86
标气值	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
示值误差	0.03%	1.05%	-0.65%	3.40%	1.06%	-2.10%	4.12%	0.93%	1.01%	0.71%
精密度	0.21%	0.19%	0.52%	0.53%	1.40%	1.14%	2.45%	1.23%	0.40%	0.11%

附表 8 80%量程点的示值误差和精密度测试结果（I 型）

仪器名称	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	1595.06	1600.49	1600.34	1569.80	1563.17	1622.74	1592.98	1602.33	1605.35	1575.99
2	1604.94	1591.87	1600.56	1568.90	1579.15	1601.00	1589.41	1594.36	1610.32	1578.13
3	1604.81	1593.02	1598.11	1572.80	1583.78	1621.94	1581.71	1603.11	1598.18	1577.40
4	1612.22	1599.58	1605.25	1576.90	1579.87	1598.58	1598.65	1590.62	1617.58	1572.67
5	1611.06	1601.85	1604.53	1568.70	1583.54	1594.12	1589.26	1590.55	1602.71	1577.87
6	1614.57	1601.94	1595.96	1569.40	1577.17	1584.08	1595.06	1592.54	1616.90	1574.41
7	1607.11	1598.13	1600.79	1571.08	1577.78	1603.74	1591.18	1595.58	1608.51	1576.08
标气值	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600
示值误差	0.44%	-0.12%	0.05%	-1.81%	-1.39%	0.23%	-0.55%	-0.28%	0.53%	-1.50%
精密度	0.44%	0.28%	0.22%	0.20%	0.48%	0.97%	0.37%	0.36%	0.46%	0.14%

附表 9 20%量程点的示值误差和精密度测试结果（II 型）

仪器名称	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	3002.63	3014.07	3000.99	2979.7	2967.46	2983.34	2999	3072.97	3060.71	3071.92
2	2995.76	2985.53	3009.76	2976.3	2960.75	2979.09	2981	3079.32	3055.52	3080.32
3	2999.37	3013.15	3002.95	2978.8	2949.98	2998.88	2982	3077.57	3050.23	3082.06
4	2967.91	3005.9	3003.35	2974.7	2962.11	3019.21	3011	3073.32	3054.62	3082.33
5	3011.63	3039.26	3004.01	2967.7	2956.30	2982.49	2986	3065.92	3057.32	3085.41
6	3002.25	3024.5	3001.16	2970.8	2960.27	2985.76	2995	3068.27	3059.83	3084.06
7	2996.59	3013.73	3003.70	2974.67	2959.48	2991.46	2992.33	3072.90	3056.37	3081.02
标气值	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
示值误差	-0.11%	0.46%	0.12%	-0.84%	-1.35%	-0.28%	-0.26%	2.43%	1.88%	2.70%
精密度	0.50%	0.60%	0.11%	0.16%	0.20%	0.51%	0.39%	0.17%	0.31%	0.16%

附表 10 80%量程点的示值误差和精密度测试结果（II 型）

仪器名称	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	12004.4	12058.4	12052.8	11949.8	11986.47	12105.92	11842	12088.8	12074.33	11997.6
2	11995.6	12032.8	11991.4	11913.1	11963.48	12111.89	11911	12093.7	12071.32	11770.8
3	12064.8	12016.7	11987.1	11963	11974.68	12108.33	11869	12027.4	12080.54	11643.6
4	12049.2	12054.7	11998.9	11891.8	11958.64	12105.53	11826	12048.4	12097.89	11667.8
5	12064.8	12050.9	11961.7	11974.8	11962.36	12123.73	11855	12080.1	12092.41	11725.7
6	11976.6	12040.8	12014.3	11925.3	11993.42	12115.7	11908	12086.3	12085.63	11730.2
7	12025.90	12042.38	12001.03	11936.30	11973.18	12111.85	11868.50	12070.78	12083.69	11755.95
标气值	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000
示值误差	0.22%	0.35%	0.01%	-0.53%	-0.22%	0.93%	-1.10%	0.59%	0.70%	-2.03%
精密度	0.32%	0.13%	0.26%	0.27%	0.12%	0.06%	0.29%	0.22%	0.29%	1.08%

（五）高浓度残留

待测仪器运行稳定后，通入 80%量程标准气体 5 个循环后，立即采集零气（气体需通过动态校准仪进入分析仪）。测试结果如下：

附表 11 高浓度残留测试结果（I 型）

序号	仪器编号	仪器原理	高浓度残留（nmol/mol）
1	A	直接带富集	16.6
2	B	直接不带富集	0
3	C	差减法	0
4	D	直接带富集	2
5	E	差减法	23
6	F	直接带富集	34
7	G	差减法	0
8	H	直接带富集	0.02
9	I	直接带富集	14
10	J	直接带富集	0

附表 12 高浓度残留测试结果（II 型）

序号	仪器编号	仪器原理	高浓度残留（nmol/mol）
1	A	直接带富集	25.82
2	B	直接不带富集	2
3	C	差减法	3
4	D	直接带富集	14.78
5	E	差减法	71.8

序号	仪器编号	仪器原理	高浓度残留 (nmol/mol)
6	F	直接带富集	80.4
7	G	差减法	3
8	H	直接带富集	4
9	I	直接带富集	40
10	J	直接带富集	12.13

(六) 响应因子

待测仪器运行稳定后，分别通入浓度值为量程的 50%的甲苯、乙酸乙酯、三氯乙烯标准气体，测量示值稳定后分别记录各气体连续 3 次测量示值，计算各 VOCs 组分与以碳计同浓度丙烷之间进行比较以获得相对质量响应因子。

编制组根据近几年检测数据积累，进行了统计汇总，测试结果如下：

附表 13 响应因子测试结果

仪器编号	测试结果		
	乙酸乙酯	甲苯	三氯乙烯
A	0.687	0.993	1.039
B	0.671	0.991	1.073
C	0.739	1.028	1.019
D	0.739	0.955	0.96
E	0.781	0.970	1.010
F	0.806	0.995	0.979
G	0.663	0.987	0.979
H	0.794	1.036	1.083
I	0.674	0.97	1.071
J	0.711	0.99	0.987
K	0.742	1.009	1.001
L	0.744	1.017	1.063

(七) 富集效率

该指标只针对带富集单元的直接法仪器。

待测仪器运行稳定后，将 50%量程的乙烯标准气体通入待测仪器，待测量示值稳定后记录测量值，使用同一浓度量程标准气体重复上述操作至少 3 次，按公式 (8) 计算待测仪器对该乙烯的富集效率。将标准气体更换为 50%量程的正十一烷标准气体，重复上述操作，按公式 (8) 计算待测仪器对该正十一烷的富集效率。测试结果如下：

表 14 富集效率测试结果

序号	仪器编号	乙烯	正十一烷
1	A	99.6%	84.2%
2	B	92.8%	68.8%
3	C	61.5%	78.8%
4	D	98.9%	72.6%
5	E	109.9%	68.3%
6	F	72.4%	60.3%

(八) 湿度影响

待测仪器运行稳定后，通入浓度为 50% 量程的标准气体；测量示值稳定后分别记录连续 3 次测量示值；然后分别通入相对湿度为 80% 的同等浓度标气，测量示值稳定后分别记录连续 3 次测量示值，计算待测仪器不同湿度测量平均值与干标气测量平均值误差相对于满量程的百分比，选取测试结果绝对值最大值表示湿度影响结果。

编制组根据近几年检测数据积累，进行了统计汇总，测试结果如下：

附表 15 湿度影响测试结果

仪器编号	测试结果
A	0.3%
B	0.5%
C	0.9%
D	0.2%
E	0.2%
F	0.2%
G	0.2%
H	1.0%
I	1.1%
J	1.4%
K	0.9%
L	0.5%

(九) 24 h 漂移

待测仪器运行稳定后，通入 20% 量程标准气体进行分析，记录连续 3 次测量示值；继续通入 80% 量程标准气体，记录连续 3 次测量示值。通气结束后，待测仪器连续运行 24 h（期间不允许任何校准和维护），重复上述操作，并分别记录稳定后各浓度连续 3 次测量示值。计算待测仪器 24 h 前后每种浓度标准气体测量误差相对于满量程的百分比。测试结果如下：

附表 16 24 h 漂移测试结果 (I 型)

仪器编号	测试结果					
	20% F.S. (400 nmol/mol)			80% F.S. (1600 nmol/mol)		
	开始	结束	漂移	开始	结束	漂移
A	400.11	391.238	-2.22%	1607.11	1624.51	1.09%
B	404.2	397.65	-1.64%	1598.125	1592.59	-0.35%
C	397.41	399.91	0.63%	1600.79	1594.55	-0.39%
D	413.58	402.5	-2.77%	1571.08	1558.5	-0.79%
E	404.25	417.4	3.29%	1577.78	1603.7	1.62%
F	392.35	402.1	2.44%	1592.26	1577.89	-0.90%
G	420.1	410.75	-2.34%	1594.32	1593.14	-0.07%
H	403.7317	396.97	-1.69%	1595.585	1596.363	0.05%
I	404.21	410.23	1.51%	1615.21	1618.68	0.22%
J	403.11	407.02	0.98%	1575.34	1581.06	0.36%

附表 17 24 h 漂移测试结果 (II 型)

仪器编号	测试结果					
	20% F.S. (3000 nmol/mol)			80% F.S. (12000 nmol/mol)		
	开始	结束	漂移	开始	结束	漂移
A	2996.59	3063.3	2.22%	12025.90	12260.00	1.95%
B	3013.73	2978.16	-1.19%	12042.38	12223.85	1.51%
C	3003.01	2958.2	-1.49%	12001.03	12061.37	0.50%
D	2974.67	2952.27	-0.75%	11936.30	11929.05	-0.06%
E	2959.48	3002.24	1.43%	11973.18	11856.04	-0.98%
F	2987.10	3016.25	0.97%	12108.71	11983.18	-1.05%
G	2987.33	3006.67	0.64%	11874.00	11887.00	0.11%
H	2997.33	3049.80	1.72%	12071.60	12037.67	-0.28%
I	3056.37	3090.68	1.14%	12047.99	12091.23	0.36%
J	3020.25	3017.31	-0.10%	11867.77	11616.10	-2.10%

(十) 7 d 漂移

待测仪器运行稳定后, 通入 20% 量程标准气体进行分析, 记录连续 3 次测量示值; 继续通入 80% 量程标准气体, 记录连续 3 次测量示值。通气结束后, 待测仪器连续运行至少 7 d (期间不允许任何手动维护和校准), 重复上述操作, 并分别记录稳定后读数。计算待测仪器 7 d 前后每种浓度标准气体测量误差相对于满量程的百分比。选取测试结果绝对值最大值作为 7 d 量程漂移。测试结果如下:

附表 18 7 d 漂移测试结果 (I 型)

仪器编号	测试结果					
	20% F.S. (400 nmol/mol)			80% F.S. (1600 nmol/mol)		
	开始	结束	漂移	开始	结束	漂移
A	400.11	388.242	-2.97%	1607.11	1639.49	2.02%
B	404.2	393.63	-2.64%	1598.125	1589.42	-0.54%
C	397.41	414.7179	4.33%	1600.79	1573.285	-1.72%
D	413.58	400.63	-3.24%	1571.08	1564.40	-0.42%
E	404.25	415.51	2.82%	1577.80	1631.12	3.33%
F	392.35	405.21	3.21%	1592.26	1582.43	-0.61%
G	420.1	414.74	-1.34%	1594.32	1606.54	0.76%
H	403.73167	393.18	-2.64%	1596.363	1614.89	1.16%
I	404.21	411.2	1.75%	1615.21	1625.28	0.63%
J	403.11	388.72	-3.60%	1575.34	1555.45	-1.24%

附表 19 7 d 漂移测试结果 (II 型)

仪器编号	测试结果					
	20% F.S. (3000 nmol/mol)			80% F.S. (12000 nmol/mol)		
	开始	结束	漂移	开始	结束	漂移
A	2996.59	3037.47	1.36%	12025.9	12101.6	0.63%
B	3013.73	2952.61	-2.04%	12042.38	12274.4	1.93%
C	3003.01	2980.14	-0.76%	12001.03	11754.7	-2.05%
D	2974.67	2972.47	-0.07%	11936.3	11983.9	0.40%
E	2959.48	2954.72	-0.16%	11973.18	11879.25	-0.78%
F	2987.10	3006.22	0.64%	12108.7	11947.4	-1.34%
G	2987.33	2970.67	-0.56%	11874.0	11797.3	-0.64%
H	2997.33	3050.95	1.79%	12071.6	12063.4	-0.07%
I	3056.37	3102.65	1.54%	12048.0	12157.8	0.91%
J	3020.25	3056.50	1.21%	11867.8	11925.6	0.48%

(十一) 平行性

3 台 (套) 同型号待测仪器运行稳定后, 同时向 3 台 (套) 待测仪器依次通入浓度为 20% 满量程值、50% 满量程值、80% 满量程值 3 种标准气体, 测量示值稳定后分别记录 3 台 (套) 仪器通入各浓度标准气体连续 3 次测量示值。计算通入每种浓度标准气体 3 台 (套) 待测仪器测量示值的相对标准偏差, 即为待测仪器的平行性。

编制组根据近几年检测数据积累, 进行了统计汇总, 测试结果如下:

附表 20 平行性测试结果

仪器编号	测试结果
A	0.3%
B	1.2%
C	1.4%
D	2.0%
E	1.3%
F	1.4%
G	1.7%
H	0.9%
I	3.2%
J	0.8%
K	1.7%
L	2.9%