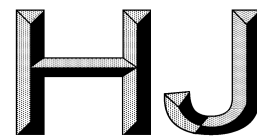


附件 4



# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

## 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷 总烃的测定 便携式催化氧化-氢火焰 离子化检测器法

**Stationary source emission—Determination of total  
hydrocarbons, methane and non-methane hydrocarbons—Portable  
catalytic oxidation-hydrogen flame ionization detector method**

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

# 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	3
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录） 样品测定前后仪器性能审核结果.....	7

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的便携式测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、山东省生态环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、山东建筑大学。

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

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定

## 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法

### 1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定。

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

### 2 规范性引用文件

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

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ 836 固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法

HJ 1012 环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1

**总烃** total hydrocarbons (THC)

在本标准规定的测定条件下，便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和（除另有说明，结果以甲烷计）。

#### 3.2

**非甲烷总烃** nonmethane hydrocarbons (NMHC)

在本标准规定的测定条件下，便携式催化氧化-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）。

#### 3.3

**校准** calibration

在规定条件下测定测量标准，确定测量标准提供的量值与相应示值之间的关系。

### 3.4

#### 调整 adjustment

为使仪器提供相应于给定被测量值的指定示值，在仪器上进行的一组操作。

### 3.5

#### 校准量程 calibration span (C.S.)

仪器校准的浓度上限，由校准用最高浓度标准气体的标准值确定，应小于或等于仪器的满量程。

### 3.6

#### 示值误差 error of indication

标准气体导入仪器的测量结果与标准气体的标准值之间的绝对误差或相对误差。

### 3.7

#### 零点漂移 zero drift

在样品测定前、后，仪器对同一零点气的测定结果之间的差值或差值与校准量程的百分比。

### 3.8

#### 量程漂移 span drift

在样品测定前、后，仪器对同一校准量程标准气体的测定结果之间的差值或差值与校准量程的百分比。

### 3.9

#### 系统偏差 system bias

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

## 4 方法原理

连续抽取样品导入仪器，同时或交替通过总烃检测单元和甲烷检测单元（甲烷检测单元通过催化剂将除甲烷以外的其他有机化合物全部氧化为二氧化碳和水）分别测得总烃和甲烷的含量，两者之差即为非甲烷总烃的含量。

## 5 干扰和消除

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

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

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

## 6 试剂和材料

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

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

6.3 零点气：除烃空气，总烃含量 $\leq 0.40 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）；采用定量环进样时可同时用作载气。

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

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

6.6 气袋：用于气袋法校准仪器，材质应符合 HJ 732 中的要求。

## 7 仪器和设备

### 7.1 便携式总烃、甲烷和非甲烷总烃测定仪

仪器的结构组成、技术要求、性能指标应符合 HJ 1012 中 II 型仪器的要求；采样泵应具备克服至少 $-10 \text{ kPa}$  的抽气能力，进样流量能显示和自动记录；采样管和伴热管加热温度可设、可调，且能显示和自动记录。

### 7.2 废气中水分含量的测定装置

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

## 8 样品

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

## 9 分析步骤

### 9.1 测试准备

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

### 9.2 仪器核查

#### 9.2.1 零点校准和调整

监测前，通入并测定零点气（6.3），总烃测试结果应不超过  $0.40 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计），并做零点调整。总烃测试结果超过  $0.40 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）时，应及时查找原因或维护仪器。

## 9.2.2 量程校准和调整

9.2.2.1 零点校准和调整完成后，通入并测定标准气体（6.1），示值误差满足 12.2 条要求为合格，否则使用标准气体调整仪器示值。

9.2.2.2 使用标准气体调整仪器示值，可选用以下 3 种方法之一：

- a) 气袋法：用标准气体将洁净气袋充满后放空，反复 2~3 次，按规定的步骤调整；
- b) 钢瓶法：将配有流量调整装置及导气管的标准气体钢瓶与采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节流量控制装置，以仪器规定的流量，将标准气体通入仪器的进气口，按规定的步骤调整；
- c) 内置标准气体法：仪器内置标准气体符合 6.1 条要求时，也可按规定的步骤用于调整。

9.2.2.3 通入并测定标准气体（6.1），待示值稳定后使用标准气体调整，并保存调整数据。调整完毕后，再次通入标准气体，直到示值误差满足 12.2 条要求为合格。

## 9.3 样品测定

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

## 9.4 质量检查与关机

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

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

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定结果，以标准状态下（273.15 K，101.325 kPa）干基废气中的质量浓度表示，总烃和甲烷测定结果以甲烷计，非甲烷总烃测定结果以碳计。若仪器示值以摩尔分数表示时，应按公式（1）换算：

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

式中： $\rho$ ——标准状态下干基废气中总烃、甲烷或非甲烷总烃的质量浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

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

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

$x$ ——湿基废气中甲烷、总烃（以甲烷计）和非甲烷总烃（以碳计）的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

$\varphi_{sw}$ ——废气中的水分含量（体积分数），%。

## 10.2 结果表示

当测定结果 $<10\text{ mg/m}^3$ 时，保留至小数点后1位；当测定结果 $\geq 10\text{ mg/m}^3$ 时，保留3位有效数字。

## 11 准确度

### 11.1 精密度

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

实验室内相对标准偏差分别为：0.11%~0.57%、0.05%~0.27%、0.06%~0.31%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.5%、0.82%、1.4%；

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

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

7家验证实验室对总烃浓度分别约为 $30.0\text{ mg/m}^3$ 、 $750\text{ mg/m}^3$ 、 $1000\text{ mg/m}^3$ 的石化和制药行业废气实际样品，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0.47%~3.8%、0.45%~2.5%、3.5%~6.0%。

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

实验室内相对标准偏差分别为：0.1%~0.78%、0.09%~0.33%、0.08%~0.37%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.1%、0.77%、1.6%；

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

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

7家验证实验室对甲烷浓度分别约为 $10.0\text{ mg/m}^3$ 、 $130\text{ mg/m}^3$ 和 $210\text{ mg/m}^3$ 的石化和制药行业废气实际样品，进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0.29%~9.2%、1.9%~2.4%、0.19%~2.7%。

### 11.2 正确度

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

相对误差分别为：0~2.4%、0~1.6%、0.02%~3.1%；

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

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

相对误差分别为：0~2.6%、0.16%~1.6%、0.02%~3.1%；

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



## 12 质量保证和质量控制

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

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

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

12.3 样品测定结果达到 $10\ \mu\text{mol/mol}$ 及以上时，应处于仪器校准量程的 $20\% \sim 100\%$ ，否则应重新选择校准量程；样品测定结果低于 $10\ \mu\text{mol/mol}$ 且不超过仪器校准量程（仪器校准量程为 $10\ \mu\text{mol/mol}$ 左右）时，无需重新选择校准量程，否则应重新选择校准量程。

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

## 13 注意事项

13.1 仪器应在其规定的环境温度、环境湿度、环境防爆要求等条件下工作。

13.2 监测前，应检查采气管路，并清洁颗粒物过滤装置，必要时更换滤料。

13.3 烟道负压过大时，容易导致仪器无法正常采集烟气，影响测试结果准确性，应选择抗负压能力大于烟道负压的仪器或采样泵消除影响。

13.4 监测过程中，样品进样流量波动幅度应在 $\pm 10\%$ 以内，采样管和伴热管的加热、伴热功能应正常运行，控制在 $120\ ^\circ\text{C} \pm 5\ ^\circ\text{C}$ 范围内。

13.5 样品测定期间，同时测定并记录废气中水分含量。

13.6 监测人员应做好现场安全防护。

附 录 A  
(资料性附录)

样品测定前后仪器性能审核结果

测定地点：\_\_\_\_\_

仪器品牌、型号、编号：\_\_\_\_\_

仪器检定/校准有效起止日期：\_\_\_\_\_

仪器量程 ( $\mu\text{mol/mol}$ ,  $\text{mg/m}^3$ )：\_\_\_\_\_

标准气体名称、生产单位及有效期：\_\_\_\_\_

测定人员：\_\_\_\_\_ 测定日期：\_\_\_\_\_

表 A.1 示值误差测定结果记录表

标准气体		监测前			监测后		
名称	标准值 $x$	测定值 $x_i$	平均值 $\bar{x}_i$	示值误差	测定值 $x_i$	平均值 $\bar{x}_i$	示值误差

注 1: 测定模式:  系统测定模式  直接测定模式;  
 注 2: 示值误差计算公式:   $(\bar{x}_i - x) / x \times 100\%$    $\bar{x}_i - x$ 。

表 A.2 系统偏差测定结果记录表

标准气体		测定前					测定后				
名称	标准值 $x$	测定值				系统偏差	测定值				系统偏差
		$x_1$	$\bar{x}_1$	$x_2$	$\bar{x}_2$		$x_1$	$\bar{x}_1$	$x_2$	$\bar{x}_2$	

注 1: 测定值  $x_1$  是标准气体直接导入分析仪的测定结果; 测定值  $x_2$  是标准气体经采样管导入分析仪的测定结果;  
 注 2: 系统偏差计算公式:   $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / C.S. \times 100\%$    $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ 。C.S.为校准量程。

表 A.3 零点漂移和量程漂移测定结果记录表

标准气体		起始时间(时、分)	最终时间(时、分)	零点漂移				量程漂移			
				零点气测定值		零点漂移绝对量	零点漂移 $\Delta x_1/C.S.$	标气测定值		量程漂移绝对量	量程漂移 $\Delta x_2/C.S.$
名称	标准值 $x$			起始 ( $x_{i,0}$ )	最终 ( $x_i$ )	$\Delta x_1 = x_i - x_{i,0}$			起始 ( $x_{j,0}$ )	最终 ( $x_j$ )	

注：起始表示测定前，最终表示测定后。