《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(征求意见稿)》 编制说明

《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》 标准编制组

二〇一八年八月

项目名称: 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

项目统一编号: 2015-15

承担单位:中国环境监测总站

编制组主要成员:周刚、王强、梁宵、迟颖、李铭煊、钟琪、薛瑞、

杨凯、赵金宝、赵欣、周茜

标准所技术管理负责人: 顾闫悦

监测司统计处项目负责人: 赵国华

# 目 次

| 1 | 项目   | ]背景                  | 1  |
|---|------|----------------------|----|
|   | 1.1  | 任务来源                 | 1  |
|   | 1.2  | 工作过程                 | 1  |
| 2 | 标准   | <b>眭制修订的必要性分析</b>    | 3  |
|   | 2.1  | 非甲烷总烃的定义及危害          | 3  |
|   | 2.2  | 相关环保标准和环保工作的需要       | 5  |
|   | 2.3  | 标准制修订必要性分析           | 13 |
| 3 | 国内   | <b>]外相关分析方法研究</b>    | 14 |
|   | 3.1  | 主要国家、地区及国际组织相关标准研究   | 14 |
|   | 3.2  | 国内相关标准研究             | 17 |
|   | 3.3  | 国内外相关仪器调研            | 18 |
| 4 | 标准   | <b>眭制定的基本原则和技术路线</b> | 20 |
|   | 4.1  | 标准制定的基本原则            | 20 |
|   | 4.2  | 标准制定的技术路线            | 21 |
| 5 | 方法   | t研究报告                | 22 |
|   | 5.1  | 术语和定义                | 22 |
|   | 5.2  | 技术要求                 | 23 |
|   | 5.3  | 性能指标和检测方法-实验室检测      | 24 |
|   | 5.4  | 性能指标和检测方法-污染源排放现场检测  | 29 |
|   | 5.5  | 检测流程和适用性检测           | 30 |
|   | 5.6  | 质量保证                 | 30 |
| 6 | 方法   | <u> </u>             | 31 |
|   | 6.1  | 方法验证方案               | 31 |
|   | 6.2  | 方法验证过程               | 31 |
| 7 | 参考   | 5文献                  | 32 |
| 跗 | 一方   | 7法验证报告               | 34 |
|   | 1 实验 | 金室基本情况               | 35 |
|   |      |                      |    |

# 《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(征求意见稿)》编制说明

# 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

根据《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函〔2015〕 329 号)文件,下达了《固定污染源废气 VOCs 连续监测系统技术要求及检测方法》制修订任务,项目统一编号: 2015-15,项目承担单位中国环境监测总站。

#### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组和前期调研

2015年4月任务下达后,中国环境监测总站作为项目承担单位与相关参加协作单位和有关专家进行了联系,成立了由环境监测、环境管理、产品设计等专业领域研究人员组成的标准编制组。编制组初步拟定了标准编制的工作目标、工作内容,讨论了在标准制订过程中可能遇到的问题,按照任务书的要求,制定了详细的标准编制计划与任务分工。

2015年5月~12月,编制组查询和收集了美国、欧盟、台湾等多个国家地区及国内相关标准和文献资料,提炼了现有标准规范中的技术指标和检测方法,调研了国内外厂商仪器技术现状,了解了国外认证机构认证类似产品的指标体系和检测方法,经多次的讨论、分析、比较,确定了标准制订的技术路线,标准框架和内容。

2015年12月10日,编制组形成第一版标准初稿,组织召开研讨会,与会专家提出应 完善 VOCs 在线监测标准体系,建议依据仪器成熟程度,依次推进非甲烷总烃监测系统,组 分监测系统等标准制订,并以现有排放标准为依据,综合各行业排放状况,确定 VOCs 组分监测对象。

#### 1.2.2 编制标准草案及开题论证

根据原国家环境保护总局《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技(2017)1号)、《环境标志产品技术要求编制技术导则》和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565)的相关规定,编制组于2017年5月形成了本标准的开题论证报告和标准初稿。

2017年7月20日,由原环境保护部环境监测司组织在北京组织召开了本标准的开题论证会,与会专家听取了编制组作的开题论证报告和标准初稿内容介绍,经质询、讨论,认为本标准内容较为详实完整,格式较规范,调研充分,适用范围、主要内容及编制标准的技术

路线较为合理可行,同时提出修改意见:在标准中强调在线仪器的日常维护和定期校准;优 化标准结构,增加总则,区分共性指标和特殊要求;完善标准文本格式。

#### 1.2.3 开展验证测试及数据分析

2017年8月~12月,编制组根据开题论证会确定的技术路线、论证意见,编写了标准验证测试方案,选取了10多个型号(每个型号1~3台样机),涵盖不同类型(非甲烷总烃、气相色谱、傅立叶红外)的VOCs连续监测系统开展性能指标验证测试。测试分为实验室测试和现场测试,现场测试分别在汽车喷涂行业、石化行业、半导体行业进行。汇总测试数据后编制了方法验证报告。期间,编制组不断吸收采纳各方对本标准的建议。

#### 1.2.4 编写征求意见稿和编制说明

2017年12月,编制组编制完成标准征求意见稿和编制说明初稿(含方法验证报告)。 2018年1月17日,编制组召开专家研讨会,在听取了编制组关于标准内容、工作过程、验证结果分析的汇报,经质询、讨论后提出意见:依据仪器的技术性能特点和管理需求,依次推进非甲烷总烃连续监测系统、VOCs组分连续监测系统等系列标准的制订;进一步完善标准文本及编制说明。

#### 1.2.5 站内预审会

2018年2月6日,中国环境监测总站在北京组织召开了《固定污染源废气 VOCs 连续监测系统技术要求及检测方法》征求意见稿预审会,由总站学术委员会组成的专家组听取了编制组的汇报,经质询、讨论,认为标准编制组调研充分,数据详实,技术路线合理,检测方法科学,形成如下意见:专家组认为各类型 VOCs 仪器原理和结构差异性大,指标体系不通用,仪器成熟度不一样,建议将标准分成三个,优先完成非甲烷总烃连续监测系统的标准,并依次推进组分连续监测系统的标准;非甲烷总烃和气相色谱仪现场检测中都增加漂移和分析周期的指标:进一步规范标准文本及编制说明的文字和格式。

2018年6月22日,环境监测司在北京组织召开了《固定污染源废气 VOCs 连续监测系统技术要求及检测方法》征求意见稿技术审查会,由7名专家组成的专家组听取了编制组的汇报,经质询、讨论,认为编制组调研充分,定位准确,技术路线合理,验证内容完善,予以通过技术审查。专家主要意见是:1、鉴于 VOCs 种类和分析方法繁多,将标准拆分为非甲烷总烃和 VOCs 组分连续监测系统技术要求及检测方法。将本标准题目确定为《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》。2、准确度等技术指标建议在调研和验证数据分析后适当放宽。3、精炼文本中资料性附录的内容。4、继续加快开展 VOCs组分连续监测系统技术要求及检测方法研究。5、按照《环境保护标准编制出版技术指南》

(HJ 565-2010),参考《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

# 2 标准制修订的必要性分析

#### 2.1 非甲烷总烃的定义及危害

#### 2.1.1 非甲烷总烃的定义

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

非甲烷总烃(Nonmethane Hydrocarbons, NMHC)是环境监测领域常用的指标,多用来指示空气和废气中有机污染的综合指标。其测定范围是一大类混合物,而不是某一种具体污染物,并且其组成与当地的污染源类型以及气象条件密切相关。研究表明非甲烷烃可来源于汽车尾气、汽油挥发、工业排放、燃烧源和植物排放等。HJ 38 中规定非甲烷总烃是除甲烷以外的碳氢化合物(其中主要是  $C_2$ - $C_8$ )的总称,而在环境监测实践中可发现非甲烷总烃除了含有碳氢化合物外,还包括醇、醛、酸、酯、酮等碳氢化合物衍生物,以及  $C_8$  以上挥发性有机物质。

非甲烷总烃是一个综合指标,是一大类物质的合集,不同时间地点的非甲烷总烃具体组成不尽相同,各化合物之间的复合作用不明,因此对人体健康的影响也有所变化。大体的危害如下:影响中枢神经系统,出现头晕、头痛、无力、胸闷等症状;感觉性刺激,嗅味不舒适,刺激上呼吸道及皮肤;影响消化系统,出现食欲不振、恶心等;怀疑性危害:局部组织炎症反应、过敏反应、神经毒性作用。能引起机体免疫水平失调,严重时可损伤肝脏和造血系统,出现变态反应等。

非甲烷总烃浓度高,一般说明空气或者废气中有机污染物含量高,超过一定浓度,除直接对人体健康有害外,在一定条件下大气中的烃类与氮氧化物经日光照射产生一系列光化学反应而形成光化学烟雾,对环境和人类都造成进一步危害。甲烷在大多数光化学反应中呈惰性。因此大气污染物综合排放标准中明确规定了非甲烷烃的最高允许排放浓度、最高允许排放速率和无组织排放限值。

综上所述,为了减少温室气体排放和空气污染,对人为活动产生的甲烷、烃类及其衍生物进行环境管理十分必要。

#### 2.1.2 VOCs 的排放源

VOCs 的排放源非常复杂,从大类上分,主要包括自然源和人为源。自然源主要为植被排放、森林火灾、野生动物排放和湿地厌氧过程排放等,目前属于不可控范围。人为源包括汽车、轮船、飞机等移动源,以及工业源和生活源;生活源又包括建筑装饰、油烟排放、垃圾焚烧、秸秆焚烧、服装干洗等等。

其中,排放量最大的是工业源。根据原环保部估算的人为源排放情况,包括溶剂使用在内的工业源排放量占整个人为源的比重最高达 55.5%,其重点排放行业包括石油炼制和储运销、化工、工业表面涂装、包装印刷等。

不同的研究方法在 VOCs 排放量的估算上有着很大的差异,总体上看,近年来我国人为源 VOCs 污染排放逐年增加,高排放量地区主要集中在京津地区、长江三角洲、东南沿海和珠江三角洲等发达地区。

#### 2.1.3 环境危害

VOCs 在阳光和热的作用下参与氧化氮反应形成臭氧,导致空气质量变差并且是夏季光化学烟雾、城市灰霾的主要贡献者。VOCs 是形成细粒子(PM<sub>2.5</sub>)和臭氧的重要前体物质,大气中 VOCs 在 PM<sub>2.5</sub> 中的比重占 20%~40%左右,还有部分 PM<sub>2.5</sub> 由 VOCs 转化而来。

初步估计结果显示,我国 VOCs 年排放量约为 2500 万吨,超过了  $SO_2$ 、 $NO_x$ 、细颗粒物的排放量,已成为目前我国大气污染的主要来源,而且也已远远超过其他国家和地区的 VOCs 排放量。

以上海市为例,近年来,上海市二次污染形势严峻: 臭氧浓度持续上升; PM<sub>2.5</sub> 成为当地的首要污染物; VOCs 排放对二次污染贡献巨大。另有研究显示,深圳 2014 年 PM<sub>2.5</sub> 化学组成中,有机物质量占比最大,而臭氧从 2015 年开始取代 PM<sub>2.5</sub> 成为深圳市首要大气污染物,说明 VOCs 对深圳市 PM<sub>2.5</sub> 和臭氧污染的影响越来越显著。

VOCs 大多为温室气体,是导致全球范围内的升温的罪魁祸首。

#### 2.1.4 健康危害

VOCs 具有不同的毒性、刺激性,超过一定浓度时,会刺激人的眼睛和呼吸道,使皮肤过敏、咽痛与乏力,严重时会引起机体免疫力水平失调,影响中枢神经系统功能,损害消化系统、肝功能和造血系统等。

部分 VOCs 已被列为致癌物,如氯乙烯、苯、多环芳烃等。其中,苯类物质和甲醛等可致癌(白血病); 腈类可造成呼吸困难、严重窒息、意识丧失直至死亡; 苯胺类进入人体可造成缺氧症; 有机磷化合物会降低血液中胆碱酯酶的活性,使神经系统发生功能障碍等。

#### 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

VOCs 是  $PM_{2.5}$  的重要前体物,也是  $O_3$  的决定性前体物,它在我国城市与区域大气复合性污染形成过程中起着重要的作用。VOCs 所表现出的毒性、致癌性和恶臭,直接危害人体健康。

2010年国务院办公厅转发了《环境保护部等部门关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》,首次提出将挥发性有机物(VOCs)列为大气污染联防联控的重点污染物之一。我国对 VOCs 污染源的控制管理最近几年才刚刚起步。2010年以前,我国颁布涉及 VOCs 污染防治的行业法规仅包括《炼焦炉大气污染物排放标准》(GB 16171-1996)、《储油库大气污染物排放标准》(GB 20950-2007)、《汽油运输大气污染物排放标准》(GB 20951-2007)以及《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB 21902-2008),同时还有部分针对室内装饰用涂料和胶黏剂的有害物质含量限值标准中也给出了总 VOCs的控制要求。2010年之后,石化、橡胶、合成树脂等典型 VOCs 排放行业纷纷出台排放标准,以及炼焦等行业排放标准的修订,VOCs 相关排放标准体系逐渐丰富。但我国的 VOCs 污染控制标准规范体系仍不完善,工业污染源的治理未得到有效监管。有关国内 VOCs 排放标准总结见下表 2。

表 2 列入国家标准的 VOCs 组分及相关信息

| 标准号         | 标准名称         | 列入标准的 VOCs 组<br>分 | 排放限值                 | 监测/采样频次                | 分析方法   |
|-------------|--------------|-------------------|----------------------|------------------------|--|
|             |              | 苯                 | 17 mg/m <sup>3</sup> |                        |  |
|             |              | 甲苯                | 60 mg/m <sup>3</sup> |                        | 则,每小<br>1次,取<br>保局规定执<br>行<br>例,根据<br>2-4h采<br>气相色谱法 |
|             |              | 二甲苯               | 90 mg/m <sup>3</sup> |                        |  |
|             | 大气污染物        | 丙烯腈               | $26 \text{ mg/m}^3$  | 监督性监测,每小               | 沙明护照订  |
| GB          | 综合排放标        | 丙烯醛               | $20 \text{ mg/m}^3$  |                        |  |
| 16297-1996  | 综合排放标<br>  准 | 甲醇                | $220 \text{ mg/m}^3$ | 时不少于 1 次,取             |  |
|             | 7庄           | 苯胺类               | $25 \text{ mg/m}^3$  |                        |  |
|             |              | 氯苯类               | 85 mg/m <sup>3</sup> |                        |  |
|             |              | 氯乙烯               | $65 \text{ mg/m}^3$  |                        |  |
|             |              | 非甲烷总烃             | $150 \text{ mg/m}^3$ |                        |  |
|             |              | 三甲胺               | 0.54kg/ h            |                        |  |
|             |              | 甲硫醇               | 0.24 kg/ h           |                        |  |
| GB 14554-93 | 恶臭污染物        | 甲硫醚               | 0.33 kg/ h           | 监督性监测,根据               | 层 担 名 : 並 汁  |
| GD 14334-93 | 排放标准         | 二甲二硫醚             | 0.43 kg/ h           | 实际情况,2-4h采<br>集一次,取最大值 | 【相巴宿法  |
|             |              | 二硫化碳              | 1.5 kg/ h            |                        |  |
|             |              | 苯乙烯               | 6.5 kg/ h            |                        |  |

| 标准号                | 标准名称                         | 列入标准的 VOCs 组    | 排放限值                  | 监测/采样频次                     | 分析方法                               |
|--------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------------|
|                    |                              | 苯               | $0.11 \text{mg/m}^3$  |                             |                                    |
| CD/T               | 完由穴后氏                        | 甲苯              | 0.20 mg/m             | -<br>- 监督性监测,1h             |                                    |
| GB/T<br>18883-2002 | 室内空气质<br>量标准                 | 二甲苯             | 0.20 mg/m             | 」 监督性监测,In<br>均值或8h均值       |                                    |
| 18883-2002         | 里你们的                         | 总挥发性有机物<br>TVOC | 0.60 mg/m             | 为直头 6 日为直                   |                                    |
| GB<br>20950-2007   | 储油库大气<br>污染物排放<br>标准         | 油气(非甲烷总烃)       | 25 g/m³               | 每年检测一次,每<br>次检测取多次分析<br>的均值 | 气相色谱法、<br>烃类气体探<br>测器(光离子<br>化、红外) |
| GB<br>20952-2007   | 加油站大气<br>污染物排放<br>标准         | 油气(非甲烷总烃)       | 25 g/m³               | 每年检测一次,每<br>次检测取多次分析<br>的均值 |                                    |
|                    | ^ -> -+ - 1                  | DMF             | $0.4 \text{ mg/m}^3$  |                             | 气相色谱法                              |
| CD                 | 合成革与人<br>造革工业污<br>染物排放标<br>准 | 苯               | $0.10 \text{ mg/m}^3$ | 按国家有关污染源                    |                                    |
| GB                 |                              | 甲苯              | 1.0 mg/m <sup>3</sup> | 监测技术规范的规<br>定执行             |                                    |
| 21902-2008         |                              | 二甲苯             | 1.0 mg/m <sup>3</sup> |                             |                                    |
|                    |                              | VOCs            | 10 mg/m <sup>3</sup>  |                             |                                    |
| CD                 | 电池工业污<br>染物排放标<br>准          |                 | 80g/m³ 老              | 按国家有关污染源<br>监测术规范的规定        |                                    |
| GB<br>30484-2013   |                              | 非甲烷总烃           | 50g/m³ 新              |                             | 气相色谱法                              |
| 30464-2013         |                              |                 | 2g/m³ 厂界              | 执行                          |                                    |
| GB                 | 炼焦化学污<br>染物排放标<br>准          | 苯类              | 6 mg/m <sup>3</sup>   | 按国家有关污染源<br>监测术规范的规定<br>执行  | 吸附热脱附<br>气相色谱                      |
| 16171-2012         |                              | 酚类              | $80 \text{ mg/m}^3$   |                             | 4-氨基安替比<br>林分光度法                   |
|                    |                              | 非甲烷总烃           | $80 \text{ mg/m}^3$   |                             | 气相色谱法                              |
|                    |                              | 甲苯、二甲苯合计        | 老 30 mg/m³            |                             | 吸附热脱附                              |
|                    | <b>始</b> 盼到 日 丁              | 中本、二十本百月        | 新 15 mg/m³            |                             | 气相色谱                               |
| GB                 | 橡胶制品工<br>业污染物排               | 非甲烷总烃(炼焦及       | 老 20 mg/m³            | 一 按国家有关污染源<br>一 监测术规范的规定    |                                    |
| 27632-2011         | 放标准                          | 硫化)             | 新 10 mg/m³            | 执行                          | <br>  气相色谱法                        |
|                    | 从人们工匠                        | 非甲烷总烃(胶浆制       | 老 120 mg/m³           | 1)/(1)                      | (相色相仏                              |
|                    |                              | 备)              | 新 100 mg/m³           |                             |                                    |
|                    |                              | 苯               | 老 10 mg/m³            |                             |                                    |
|                    |                              | 4               | 新 8 mg/m³             |                             |                                    |
| GB                 | 轧钢工业污                        | 甲苯              | 老 40 mg/m³            | 按国家有关污染源                    | 吸附热脱附                              |
| 28665-2012         | 染物排放标                        | 下平              | 新 40 mg/m³            | 监测术规范的规定                    | 气相色谱                               |
| 20003-2012         | 准                            | 二甲苯             | 老 70 mg/m³            | 执行                          |                                    |
|                    |                              | — 1 A           | 新 40 mg/m³            |                             |                                    |
|                    |                              | 非甲烷总烃           | 老 100 mg/m³           |                             | 气相色谱法                              |

| 标准号              | 标准名称           | 列入标准的 VOCs 组<br>分              | 排放限值                    | 监测/采样频次                    | 分析方法                 |             |
|------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------|-------------|
|                  |                |                                | 新 80 mg/m³              |                            |                      |             |
|                  | <b>一</b>       | 苯                              | 4 mg/m <sup>3</sup>     | 按国家方头运轨源                   | NIZ 1741 ±14 114 174 |             |
| GB               | 石油炼制工<br>业污染物排 | 甲苯                             | 15 mg/m <sup>3</sup>    | 按国家有关污染源 监测术规范的规定          | 吸附热脱附<br>气相色谱        |             |
| 31570-2015       | 放标准            | 二甲苯                            | $20 \text{ mg/m}^3$     | ,                          | (作)                  |             |
|                  | /X454庄         | 非甲烷总烃                          | 120 mg/m <sup>3</sup>   | 37/11                      | 气相色谱法                |             |
|                  | 石油化学工          | 非甲烷总烃                          | 120 mg/m <sup>3</sup>   | 按国家有关运洗源                   | 气相色谱法                |             |
| GB<br>31571-2015 | 业污染物排 放标准      | 64 种特征污染物(根据原料、生产工艺等自行筛选)      | 规定了 64 种<br>VOCs 排放限值   | 按国家有关污染源<br>监测术规范的规定<br>执行 | 监测术规范的规定             | 气相色谱法<br>为主 |
|                  | 合成树脂工          | 非甲烷总烃                          | 100 mg/m <sup>3</sup>   | 按国家有关污洗源                   | 气相色谱法                |             |
| GB<br>31572-2015 | 业污染物排放标准       | 按不同合成树脂类型<br>规定了 28 种特征污<br>染物 | 规定了 23 种<br>VOCs 排放限值   | 按国家有关污染源<br>监测术规范的规定<br>执行 | 气相色谱法<br>为主          |             |
| GB               | 烧碱、聚氯乙         | 非甲烷总烃                          | $50 \text{ mg/m}^3$     | 按国家有关污染源                   | 气相色谱法                |             |
| 15581-2016       | 烯工业污染<br>物排放标准 | 氯乙烯、二氯乙烷                       | 10/ 5 mg/m <sup>3</sup> | 监测术规范的规定<br>执行             | 气相色谱-质<br>谱法         |             |

在地方排放标准方面,北京、上海、四川、河北、陕西等地对一些具体行业提出了更为严格的VOCs排放限值,先于国家制订了更为细化和严格的相关行业VOCs限值,为国家相关行业VOCs排放标准的制定提供了参考。表3列出各省VOCs排放的地方标准中各组分的限值及监测方法。

表 3 地方标准规定的 VOCs 监测物质及限值

| 标准号       | 标准名称                   | 行业名称                    | 主要污染物    | 主要污染物排放限<br>值(mg/m³) |
|-----------|------------------------|-------------------------|----------|----------------------|
|           |                        | <i>连 左</i> 4.04.3公社:    | 苯        | 1                    |
|           |                        | 汽车制造涂装<br>汽车维修保养        | 甲苯与二甲苯合计 | 18                   |
|           |                        | 八半维修休乔                  | 非甲烷总烃    | 30                   |
|           |                        | 金属铸造                    | 非甲烷总烃    | 20                   |
|           |                        |                         | 苯        | 1                    |
|           |                        | 半导体及电子产品制造              | 甲苯与二甲苯合计 | 12                   |
| DB        | 北古主士左                  |                         | 非甲烷总烃    | 20                   |
| 11/501-20 | 北京市大气<br>污染物综合<br>排放标准 | 人造板与木质家具制造              | 苯        | 1                    |
| 07        |                        |                         | 甲醛       | 5                    |
| 07        | 7十八人小1日                |                         | 甲苯与二甲苯合计 | 20                   |
|           |                        |                         | 非甲烷总烃    | 50                   |
|           |                        |                         | 苯        | 1                    |
|           |                        | 印刷制鞋与皮革制品加工             | 甲苯与二甲苯合计 | 15                   |
|           |                        |                         | 非甲烷总烃    | 50                   |
|           |                        | 涂料、油墨和粘合剂生产、<br>医药与农药制造 | 非甲烷总烃    | 20                   |

| 标准号       | 标准名称  | 行业名称          | 主要污染物    | 主要污染物排放限<br>值(mg/m³) |
|-----------|-------|---------------|----------|----------------------|
|           |       |               | 环氧乙烷     | 5                    |
|           |       |               | 1,3-丁二烯  | 5                    |
|           |       | 一般污染源         | 1,2-二氯乙烷 | 5                    |
|           |       |               | 丙烯腈      | 5                    |
|           |       |               | 氯乙烯      | 10                   |
|           |       |               | 硝基苯类     | 16                   |
|           |       |               | 丙烯醛      | 16                   |
|           |       |               | 甲醛       | 20                   |
|           |       |               | 乙醛       | 20                   |
| DB        | 北京市大气 |               | 酚类       | 20                   |
| 11/501-20 | 污染物综合 | 一般污染源         | 苯胺类      | 20                   |
| 07        | 排放标准  |               | 氯甲烷      | 20                   |
|           |       |               | 氯苯类      | 40                   |
|           |       |               | 甲醇       | 80                   |
|           |       |               | 苯        | 8                    |
|           |       |               | 非甲烷总烃    | 80                   |
|           | 天津市工业 | 石油炼制与石油化学 -   | 苯        | 5                    |
|           |       |               | 甲苯       | 20                   |
|           |       |               | 二甲苯      | 30                   |
|           |       |               |          | 新建: 焚烧处理:            |
|           |       |               | VOCs     | 20; 非焚烧处理:           |
|           |       |               |          | 80                   |
|           |       | 医药制造          | VOCs     | 40                   |
|           |       | 橡胶制品制造        | 苯        | 10                   |
|           |       |               | 甲苯与二甲苯合计 | 15                   |
|           |       |               | VOCs     | 80                   |
|           |       | (新科与油墨制造<br>性 | 苯        | 5                    |
|           |       |               | 甲苯与二甲苯合计 | 30                   |
| DB12/524  | 企业挥发性 |               | VOCs     | 80                   |
| -2014     | 有机物排放 | 电子工业(通信设备、计   | 苯        | 1                    |
|           | 控制标准  | 算机及其他电子设备制造   | 甲苯与二甲苯合计 | 10                   |
|           |       | 业)            | VOCs     | 50                   |
|           |       |               | 苯        | 1                    |
|           |       | 汽车制造与维修表面涂装   | 甲苯与二甲苯合计 | 20                   |
|           |       |               | VOCs     | 50                   |
|           |       |               | 苯        | 1                    |
|           |       | 印刷与包装印刷       | 甲苯与二甲苯合计 | 15                   |
|           |       |               | VOCs     | 50                   |
|           |       |               | <br>苯    | 1                    |
|           |       | 家具制造          | 甲苯与二甲苯合计 | 20                   |
|           |       |               | VOCs     | 60                   |

| 标准号                   | 标准名称  | 行业名称               | 主要污染物     | 主要污染物排放限<br>值(mg/m³) |
|-----------------------|-------|--------------------|-----------|----------------------|
|                       |       | 黑色金属冶炼             | VOCs      | 100                  |
|                       |       |                    | 苯         | 1                    |
|                       |       | 表面涂装               | 甲苯与二甲苯合计  | 20                   |
|                       |       | ишии.              | VOCs      | 50                   |
| DD11                  | 北京市印刷 |                    | 苯         | 0.5                  |
| DB11<br>1201-201<br>5 | 业挥发性有 | CD R.() (25.1)。    | 甲苯与二甲苯合计  | 10                   |
|                       | 机物排放标 | 印刷行业 -             | 나 ㅁ 싼 꼭 ᅜ | 30                   |
| 3                     | 准     |                    | 非甲烷总烃     | II 时段: 30            |
|                       |       |                    | 非甲烷总烃     | 60                   |
|                       |       | 医药制造工业             | 甲醇        | 20                   |
|                       |       |                    | 丙酮        | 60                   |
|                       |       |                    | 非甲烷总烃     | 100                  |
|                       |       | <i>→</i> \.        | 苯         | 4                    |
|                       |       | 石油炼制工业             | 甲苯        | 15                   |
|                       |       |                    | 二甲苯       | 20                   |
|                       |       | 石油化学工业             | 非甲烷总烃     | 10                   |
|                       |       |                    | 苯         | 4                    |
|                       |       |                    | 甲苯        | 15                   |
|                       |       |                    | 二甲苯       | 20                   |
|                       |       | 有机化工业              | 非甲烷总烃     | 80                   |
|                       |       |                    | 苯         | 4                    |
|                       |       |                    | 甲苯与二甲苯合计  | 30                   |
| DB13                  |       | 炼焦工业               | 非甲烷总烃     | 50                   |
| 2322_201              |       |                    | 酚类        | 50                   |
| 6                     |       |                    | 苯         | 4                    |
| 0                     |       |                    | 非甲烷总烃     | 50                   |
|                       |       | 钢铁冶炼和压延加工业         | 苯         | 5                    |
|                       |       | <b>州</b> 坎伯烁和压延加工业 | 甲苯        | 25                   |
|                       |       |                    | 二甲苯       | 40                   |
|                       |       |                    | 非甲烷总烃     | 60                   |
|                       |       | 木材加工业              | 苯         | 1                    |
|                       |       | /N/1/1 //          | 甲苯与二甲苯合计  | 20                   |
|                       |       |                    | 甲醛        | 5                    |
|                       |       |                    | 非甲烷总烃     | 60                   |
|                       |       | 家具制造业              | 苯         | 1                    |
|                       |       |                    | 甲苯与二甲苯合计  | 20                   |
|                       |       |                    | 非甲烷总烃     | 50                   |
|                       |       | 交通运输设备制造业          | 苯         | 1                    |
|                       |       | 人心心間以田門地工          | 甲苯与二甲苯合计  | 20                   |

| 标准号      | 标准名称                    | 行业名称                | 主要污染物    | 主要污染物排放限<br>值(mg/m³) |
|----------|-------------------------|---------------------|----------|----------------------|
|          |                         |                     | 非甲烷总烃    | 60                   |
|          |                         | 表面涂装业               | 苯        | 1                    |
|          |                         |                     | 甲苯与二甲苯合计 | 20                   |
|          |                         |                     | 非甲烷总烃    | 50                   |
|          |                         | 印刷工业                | 苯        | 1                    |
|          |                         |                     | 甲苯与二甲苯合计 | 15                   |
|          |                         |                     | 非甲烷总烃    | 80                   |
|          |                         | 其他行业                | 苯        | 1                    |
|          |                         |                     | 甲苯与二甲苯合计 | 40                   |
|          |                         |                     | 苯        | 1                    |
|          |                         |                     | 甲苯       | 3                    |
|          |                         | 汽车涂装生产线排气筒          | 二甲苯      | 12                   |
|          |                         |                     | 苯系物      | 20                   |
|          |                         |                     | VOCs     | 30                   |
|          |                         | 表面涂装行业              | 苯        | 1                    |
|          | 山东省挥发<br>1 性有机物排<br>放标准 |                     | 甲苯       | 10                   |
|          |                         |                     | 二甲苯      | 30                   |
|          |                         | 铝型材工业               | 苯        | 1                    |
|          |                         |                     | 甲苯       | 3                    |
|          |                         |                     | 二甲苯      | 5                    |
|          |                         |                     | 苯系物      | 10                   |
|          |                         |                     | VOCs     | 40                   |
|          |                         | 家具制造业               | 苯        | 0.5                  |
| DD45     |                         |                     | 甲苯与二甲苯合计 | 20                   |
| DB37     |                         |                     | VOCs     | 40                   |
| 2801-201 |                         | 橡胶制品制造              | 苯        | 2                    |
| Ü        |                         |                     | 甲苯       | 5                    |
|          |                         |                     | 二甲苯      | 8                    |
|          |                         |                     | VOCs     | 60                   |
|          |                         |                     | 苯        | 2                    |
|          |                         | 有机化工行业-橡胶制品         | 甲苯       | 5                    |
|          |                         | 制造                  | 二甲苯      | 8                    |
|          |                         |                     | VOCs     | 60                   |
|          |                         |                     | 苯        | 2                    |
|          |                         | <b>专扣</b> 化工程制 医苯基唑 | 甲苯       | 15                   |
|          |                         | 有机化工行业-医药制造         | 二甲苯      | 20                   |
|          |                         |                     | VOCs     | 60                   |
|          |                         |                     | 苯        | 1                    |
|          |                         | 有机化工行业-涂料、油         | 甲苯       | 10                   |
|          |                         | 墨、颜料及类似产品制造         | 二甲苯      | 20                   |
|          |                         |                     | VOCs     | 50                   |

| 标准号      | 标准名称           | 行业名称          | 主要污染物    | 主要污染物排放限 |
|----------|----------------|---------------|----------|----------|
| 73.172 3 | M44 1144       | 14            |          | 值(mg/m³) |
|          |                |               | 苯        | 1        |
|          |                | 汽车整车制造        | 甲苯与二甲苯合计 | 20       |
|          |                |               | 非甲烷总烃    | 40       |
|          |                |               | 苯        | 1        |
|          |                |               | 甲苯       | 3        |
|          |                | 印刷            | 二甲苯      | 12       |
|          |                |               | 乙酸脂类     | 50       |
|          |                |               | 非甲烷总烃    | 50       |
|          |                |               | 苯        | 1        |
|          |                | 木质家具制造        | 甲苯与二甲苯合计 | 20       |
|          |                |               | 非甲烷总烃    | 40       |
|          |                |               | 甲醇       | 60       |
|          |                | 医药制造          | 丙酮       | 60       |
| DD (1/T  | 74 TE /A 47 /A |               | 非甲烷总烃    | 80       |
| DB61/T   | 陕西省挥发          |               | 苯        | 1        |
| 1061-201 | 性有机物排          | 电子产品制造 -      | 甲苯       | 5        |
| 7        | 放控制标准          |               | 二甲苯      | 10       |
|          |                |               | 非甲烷总烃    | 50       |
|          |                | 涂料、油墨及其类似产品制造 | 苯        | 1        |
|          |                |               | 甲苯       | 10       |
|          |                |               | 二甲苯      | 20       |
|          |                |               | 甲醛       | 5        |
|          |                |               | 乙酸脂类     | 80       |
|          |                |               | 非甲烷总烃    | 80       |
|          |                | 橡胶制品制造        | 甲苯与二甲苯合计 | 15       |
|          |                |               | 非甲烷总烃    | 80       |
|          |                | 表面涂装          | 苯        | 1        |
|          |                |               | 甲苯       | 5        |
|          |                |               | 二甲苯      | 15       |
|          |                |               | 非甲烷总烃    | 50       |
|          |                |               | 苯        | 1        |
|          |                |               | 甲苯       | 5        |
|          |                | 家具制造          | 二甲苯      | 15       |
|          |                |               | VOCs     | 60       |
| DB51     | 四川省固定          |               | 苯        | 1        |
| 2377-201 | 污染源大气          | - Fu          | 甲苯       | 3        |
| 7        | 发性有机物          | 印刷            | 二甲苯      | 12       |
|          | 排放标准           |               | VOCs     | 60       |
|          |                | 石油炼制:         | VOCs     | 40       |
|          |                | 重整催化剂再生烟气;    | 苯        | 4        |
|          |                | 废水处理有机废气收集处   | 甲苯       | 15       |

| 标准号 | 标准名称 | 行业名称                        | 主要污染物   | 主要污染物排放隔值(mg/m³) |
|-----|------|-----------------------------|---------|------------------|
|     |      | 理装置                         | 二甲苯     | 20               |
|     |      |                             | VOCs    | 100              |
|     |      |                             | <br>苯   | 1                |
|     |      | <br>  涂料、油墨、胶黏剂及类           | 甲苯      | 10               |
|     |      | 似产品制造                       | 二甲苯     | 20               |
|     |      |                             | VOCs    | 60               |
|     |      |                             | VOCs    | 10               |
|     |      | 橡胶制品制造:                     | 苯       | 1                |
|     |      |                             | 甲苯      | 3                |
|     |      | 胶浆制备、浸浆等装置                  | 二甲苯     | 12               |
|     |      |                             | VOCs    | 80               |
|     |      |                             | 苯       | 1                |
|     |      | Via dia 1.131               | 甲苯      | 5                |
|     |      | 汽车制造                        | 二甲苯     | 15               |
|     |      |                             | VOCs    | 60               |
|     |      |                             | 苯       | 1                |
|     |      | + T W W                     | 甲苯      | 5                |
|     |      | 表面涂装                        | 二甲苯     | 15               |
|     |      |                             | VOCs    | 60               |
|     |      |                             | 苯       | 1                |
|     |      | 电子产品制造 —                    | 甲苯      | 3                |
|     |      |                             | 二甲苯     | 12               |
|     |      |                             | VOCs    | 60               |
|     |      | 农药制造                        | VOCs    | 60               |
|     |      | 医药制造                        | VOCs    | 60               |
|     |      |                             | 甲醛      | 5                |
|     |      |                             | 1,3-丁二烯 | 5                |
|     |      |                             | 四氯化碳    | 5                |
|     |      |                             | 萘       | 20               |
|     |      |                             | 苯乙烯     | 20               |
|     |      |                             | 氯甲烷     | 20               |
|     |      |                             | 三氯乙烯    | 20               |
|     |      | #± 111 4×2×4×1 1×= 3+1 4.h. | 三氯甲烷    | 20               |
|     |      | 特别控制污染物                     | 二氯甲烷    | 20               |
|     |      |                             | 乙苯      | 40               |
|     |      |                             | 三甲苯     | 40               |
|     |      |                             | 丙酮      | 40               |
|     |      |                             | 环己酮     | 40               |
|     |      |                             | 正丁醇     | 40               |
|     |      |                             | 正己烷     | 40               |
|     |      |                             | 2-丁酮    | 40               |

| 标准号      | 标准名称          | 行业名称  | 主要污染物              | 主要污染物排放限<br>值(mg/m³) |
|----------|---------------|---|--------------------|----------------------|
|          |               |   | 异丙醇                | 40                   |
|          |               |   | 乙酸丁酯               | 40                   |
|          |               |   | 乙酸乙酯               | 40                   |
|          |               |   | 环己烷                | 40                   |
|          | 广东家具制         |   | 苯                  | 1                    |
| DB44     | 造行业挥发         | 家具制造行业                                      | 甲苯与二甲苯合计           | 20                   |
| 814-2010 | 性有机化合物 排放标准   | <u> </u>                                    | 总 VOCs             | 30                   |
|          |               | 位别发生 亚联伯别 多种                                | 苯                  | 1                    |
|          | 广东省印刷         | 印刷行业-平版印刷,柔性版印刷                             | 甲苯与二甲苯合计           | 20                   |
| DB44     | 行业挥发性         | 以入门小师门                                      | 总 VOCs             | 30                   |
| 815-2010 | 有机化合物         | 凹版印刷、凸版印刷、丝                                 | 苯                  | 1                    |
|          | 排放标准          | 网印刷、 50 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 | 甲苯与二甲苯合计           | 20                   |
|          |               |   | 总 VOCs             | 30                   |
|          | 广东省表面         | 表面涂装(汽车制造业)                                 | 苯                  | 1                    |
| DB44     | 涂装 (汽车制       |   | 甲苯与二甲苯合计           | 18                   |
| 816-2010 | 造业) 挥发性       |   | 苯系物                | 60                   |
|          | 有机化合物<br>排放标准 |   | 总 VOCs             | 90                   |
|          | 广东省制鞋         |   | 苯                  | 1                    |
| DB44     | 行业挥发性         | 制鞋行业  | 甲苯与二甲苯合计           | 15                   |
| 817-2010 | 有机化合物<br>排放标准 |   | 总 VOCs             | 40                   |
| DB44     | 广东省集装         |   | 苯                  | 1                    |
| 1837-201 | 箱制造业挥         | 集装箱制造业                                      | 甲苯与二甲苯合计           | 20                   |
| 6        | 发性有机物<br>排放标准 | 米农相问起业                                      | 总 VOCs             | 90                   |
|          |               |   | 苯                  | 1                    |
|          | 江苏省涂装         |   | 甲苯                 | 3                    |
| DB32/286 | 行业挥发性         | 冷壮气心  | 二甲苯                | 12                   |
| 2-2016   | 有机物排放         | 涂装行业  | 苯系物                | 20                   |
|          | 标准            |   | TVOCs 乘用车/其他车<br>型 | 30/60                |

# 2.3 标准制修订必要性分析

# 2.3.1 满足环境管理需求

VOCs 在线监测系统的运行状况、数据质量等对挥发性有机物的总量减排核算将起到关键的支撑作用。固定污染源 VOCs 在线监测仪器的数据已经成为 VOCs 排污收费的重要依据。

固定污染源 VOCs 在线监测仪器的运行状况、数据质量等对 VOCs 的防控起着关键的支

撑作用。VOCs 在线监测仪器的性能质量将在很大程度上决定监测数据的可靠程度,对在线监测仪器的性能检测已经成为确保在线监测数据质量的首要环节,同时仪器的生产一致性、安装规范性、运行稳定性、数据有效性还没有技术依据可遵循。因此迫切需要出台一系列技术标准,建立 VOCs 在线监测仪器全过程质控体系,用于指导和规范 VOCs 在线监测仪器生产、安装、运行等关键环节的质量保证和质量控制,提高 VOCs 在线监测行业整体技术水平,能够更有效的为环境管理服务。

#### 2.3.2 约束 VOCs 在线仪器性能

目前市场上安装的 VOCs 在线仪器良莠不齐,鱼龙混杂,皆因为缺乏一个统一评判产品的标准。急需颁布一个 VOCs 在线仪器的技术要求标准,来约束和引导企业研发和生产高质量的仪器,以保障在线监测数据的可靠性,更好的为环境管理服务。

#### 2.3.3 CEMS 仪器设备性能检测工作的需要

2000年,环境监测仪器质量监督检验中心开始从事 CEMS 仪器设备的适用性检测工作,截止目前已经完成了近百个型号 CEMS 的相关检测。目前 CEMS 的检测依据是现行的《固定污染源烟气(SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物)排放连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 76-2017)(以下简称 HJ 76 标准),其针对对象主要是 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>和颗粒物,虽然其它气态污染物也可参照 HJ 76 标准进行检测,但 VOCs 在线仪器原理相较常规 CEMS 差异性较大,其性能指标比较特殊,若依然参照 HJ 76 标准,则无法全面考核其性能。目前我国尚无 VOCs 在线仪器性能检测标准,因此迫切需要一个专门的检测标准,以满足 VOCs 在线仪器适用性检测工作需要。

# 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

#### 3.1.1 美国 EPA 关于 VOCs 监测的标准规范

美国 EPA 关于 VOCs 分析方法有 3 种:环境空气、室内空气和固定污染源。EPA 在 40 CFR PART 60 中配套的固定源废气 VOCs 的监测方法标准见下表 4,同时 EPA 颁布了一系列仪器性能要求标准(Performance Specification, PS),其中 PS 8 是污染源 VOCs 在线监测仪器的总纲, PS 8A 是用 FID 原理监测总烃仪器的技术要求, PS 9 针对气相色谱法监测 VOCs 的仪器, PS 15 针对傅立叶红外法监测 VOCs 的仪器, 见表 5。

表 4 EPA 污染源 VOCs 监测方法

| 方法号        | 分析方法与适用范围  | 标准气  |
|------------|--|--|
| Method 18  | 气相色谱法测定气态有机物,气袋采样、直接对接在线分析、稀释对接在线分析和吸附管采样,通过 GC 将混合气体中主要有机物分离后,用 FID、ECD、PID、ELCD 或其它检测器进行各组分定性、定量检测。在正式分析前需要预调查和预采样分析,当遇有不确定的色谱峰时,推荐用 GC-MS 法加以鉴别,主要应用于工业污染源排放 VOCs 的种类鉴定和浓度测定。   | 每一待测组分标气   |
| Method 25  | 总气态非甲烷有机物(TGNMO)的测定,半连续自动非甲烷有机分析,其功能:1.由色谱分离柱(碳分子筛填充柱)使 CO、CO <sub>2</sub> 和 CH <sub>4</sub> 从 NMO 中分离出来; 2.还原 CO <sub>2</sub> 为 CH <sub>4</sub> ,按 CH <sub>4</sub> 用 FID 检测器进行测量; 3.将 NMO 氧化成 CO <sub>2</sub> ,并还原 CO <sub>2</sub> 为 CH <sub>4</sub> ,再按 CH <sub>4</sub> 用 FID 检测。加热箱-冷阱-真空样品罐采样系统。特别适用于焚烧法处理有机废气的排放监测。 | 甲烷、丙烷等-空气混合气<br>合气<br>己烷-空气混合气<br>甲苯-空气混合气<br>甲醇-空气混合气 |
| Method 25A | 总气态有机物(TOC)浓度的测定火焰离子化分析法(FIA),由加热采样管、管路、玻璃纤维过滤器和 FIA 分析仪构成现场在线分析,直接连续测定 TOC 浓度。主要用于含烷烃、烯烃、芳香烃等气态有机物浓度的测定。<br>总气态有机物(TOC)浓度的测定非分散红外分析法(NDIR)。   | 丙烷-空气或丙烷-氮<br>气混合气                                     |
| Method 25B | 直接接口取样系统现场在线分析。主要用于含烷烃的总气态有机物浓度的测定。  | 丙烷-空气或丙烷-氮<br>气混合气                                     |
| Method 320 | 抽取式傅立叶红外法测定气态有机和无机化合物(HAPs)。明确水蒸气和二氧化碳是红外波段最普遍的干扰。   | 包含所有的目标分析 物的混合标气                                       |

表 5 美国 VOCs 在线监测仪器性能要求

| 标准号   | 标准名称                 | 性能要求    |                                |  |
|-------|----------------------|---------|--------------------------------|--|
|       |                      | 监测对象    | 总量监测或组分监测                      |  |
| PS 8  | 固定污染源挥发性<br>有机物连续监测系 | 监测原理    | FID, PID, NDIR 或者任何与排放组分相适应的原理 |  |
| PS 8  | 有机物连续监测系<br>统性能规范    | 量程漂移    | ≤±2.5%F.S.                     |  |
|       | 红住肥烈也                | 相对准确度   | 相对准确度≤20%或 10%排放限值,取大者         |  |
|       |                      | 其他要求    | 校准时用与样气成分和比例一致的标气              |  |
|       |                      | 监测对象    | TOC                            |  |
|       |                      | 监测原理    | 加热 FID,结果用等同于丙烷的 ppm 表示        |  |
|       | 固定污染源总碳氢             | 采样系统    | 保证采样温度 150-175℃,并且全程无冷点。       |  |
| PS 8A | 连续监测系统规范             | 响应时间    | ≤2 min(95%最终稳定值)               |  |
| PS 6A | 和试验规程                | 量程和零点漂移 | ≤±3%F.S. (每隔 24 h,连续 7 天)      |  |
|       | 个日 以行业 / 九九十主        | 线性误差    | ±5%标准气体标称值                     |  |
|       |                      | 测量周期    | 至少每 15 s 出一个数, 1 分钟记录一次均值,     |  |
|       |                      | 侧里川翔    | 小时均值为 60 个 1 分钟均值。             |  |
| PS 9  | 固定污染源气相色             | 监测对象    | VOCs 组分                        |  |
| 133   | 谱连续监测系统规             | 监测原理    | 色谱分离 VOCs 组分并进行监测              |  |

| 标准号  | 标准名称        |            | 性能要求                       |
|------|-------------|------------|----------------------------|
|      | 范和试验规程      |            | 采样系统必须全程 120℃以上(最低 120℃)没  |
|      |             | 采样系统       | 有冷点。包括探头、校准阀、样品管线、色谱       |
|      |             |            | 定量环、色谱柱温箱、检测器。             |
|      |             | 漂移         | ≤10%F.S. (24 h)            |
|      |             | 线性偏差       | ≤10%                       |
|      |             | 线性         | 线性相关系数 R²≥0.995            |
|      |             | 分析周期       | 样品连续采样,样品分析时间≤5 min 或者具体   |
|      |             | 7. 竹向朔     | 的规定,选小者                    |
|      |             | 监测对象       | 挥发性有机物和无机物(非对称性气体分子)       |
|      |             | 监测原理       | 傅立叶变换红外吸收原理                |
|      | 固定污染源抽取式    |            | 采样系统必须全程 120℃以上(最低 120℃)没  |
| PS15 | FTIR 连续监测系统 | 采样系统       | 有冷点。包括采样管,伴热线,采样泵,样气       |
|      | 规范和试验规范     |            | 分配阀组,流量控制等。                |
|      |             | 背景偏差       | ≤±5%                       |
|      |             | 测量精度(校准气体) | 5% (考虑校准气 2%偏差, 0.93~1.07) |

#### 3.1.2 其他国家及地区关于 VOCs 监测的标准规范

欧盟关于 VOCs 总量监测的指标是 TOC, 其主要推荐方法是 FID, EN 15267-3:2008-03 是欧盟关于 CEMS 的检测标准, 所有类型 CEMS 都必须符合其中要求, 其中对于 VOCs 在 线监测仪器单独提出了几个针对性指标, 包括响应因子, 干扰等。EN 12619:1999 是 TOC 监测方法标准, 是 FID 法, 其中关于仪器质控措施提出了一些指标要求, 详见表 6 所示。

表 6 欧盟关于 VOCs 的标准及其内容

| 标准号                       | 标准内容  | 目标化合物 |
|---------------------------|---|-------|
| EN<br>15267-3:20<br>08-03 | 检测分为实验室和现场两部分,针对 TOC 的性能要求:氧干扰 2%,响应因子:甲烷 0.9-1.2,脂肪烃 0.9-1.1,芳香烃 0.8-1.1,二氯甲烷 0.75-1.15,脂肪醇 0.7-1.1,酯类和酮类 0.7-1.0,有机酸 0.5-1.0。   | тос   |
| EN<br>12619:1999          | 性能指标有: 检出限 0.4 mg/m³, 响应时间 (T90): 1 min, 线性误差 0.4 mg/m³, 响应因子: 脂肪烃 0.90-1.10, 芳香烃 0.85-1.10, 二氯甲烷 0.75-1.15, 氧干扰 0.8 mg/m³, 干扰气体影响 (SO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO 等) ±1 mg/m³。 | тос   |

台湾地区《固定污染源空气污染物连续自动监测设施管理办法》,其中规定了二氧化硫、 氮氧化物、VOCs等六类污染物 CEMS 的性能指标要求,其目标化合物为总有机碳(TOC), 检测器为 FID,具体性能指标如表 7 所示。

表 7 台湾地区 VOCs 法规及性能指标

| 标准名称    | 指标名称          | 指标要求                   |
|---------|---------------|------------------------|
| 固定污染源空气 | 相对准确度         | ≤20%标准方法测试平均值或 15%排放标准 |
| 污染物连续自动 | 示值误差          | ≤15%标气标称值              |
| 监测设施管理办 | 零点和量程漂移(24 h) | 8%F.S.                 |
| 法       | 操作测试时间        | ≥168 h                 |
|         | 响应时间          | ≤15 min                |

# 3.2 国内相关标准研究

#### 3.2.1 我国 VOCs 监测方法标准情况

我国与固定污染源废气 VOCs 监测相关的方法标准汇总见表 8,从表中可以看到,固定污染源废气非甲烷总烃的标准分析方法是《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),以下简称 HJ 38 标准,其方法原理是气袋采样,气相色谱分离甲烷,FID 检测的实验室方法。气相色谱法(GC)是我国环境空气及污染源排气中 VOCs 组分分析的主流方法。目前我国并无 VOCs 仪器的技术要求标准。

表 8 固定源废气 VOCs 监测方法标准

| 项目           | 监测方法                                      | 标准号     | 进样方式     | 检测器 | 色谱柱  |
|--------------|---|---------|----------|-----|------|
| 苯、甲苯、二<br>甲苯 | 固定污染源废气挥发性有机物<br>的测定固相吸附-热脱附/气<br>相色谱-质谱法 | НЈ 734  | 热脱附      | MSD | DB-1 |
|              | 固定污染源废气苯系物的测定<br>气袋采样-气相色谱法               | 附录 E    | 气体进样     | FID | FFAP |
| 苯系物          | 固定污染源废气挥发性有机物<br>的测定固相吸附-热脱附/气<br>相色谱-质谱法 | НЈ 734  | 热脱附      | MSD | DB-1 |
| 非甲烷总烃        | 固定污染源废气 总烃、甲烷和<br>非甲烷总烃的测定 气相色谱<br>法      | НЈ 38   | 气体进样     | FID | 填充柱  |
| 丙烯腈          | 固定污染源排气中丙烯腈的测<br>定气相色谱法                   | НЈ/Т 37 | 活性炭-液体进样 | FID |      |
| 氯乙烯          | 固定污染源排气中氯乙烯的测<br>定气相色谱法                   | НЈ/Т 34 | 气体进样     | FID |      |
| 丙烯醛          | 固定污染源排气中丙烯醛的测<br>定气相色谱法                   | НЈ/Т 36 | 气体进样     | FID |      |
| 乙醛           | 固定污染源排气中乙醛的测定<br>气相色谱法                    | НЈ/Т 35 | 吸收-液体进样  | FID |      |
| 苯胺类          | 大气固定污染源苯胺类的测定<br>气相色谱法                    | НЈ/Т 68 | 液体进样     | FID |      |

| 项目                          | 监测方法                                      | 标准号     | 进样方式 | 检测器 | 色谱柱  |
|-----------------------------|---|---------|------|-----|------|
| 甲醇                          | 固定污染源排气中甲醇的测定<br>气相色谱法                    | НЈ/Т 33 | 气体进样 | FID |      |
| 氯苯类                         | 固定污染源废气氯苯类化合物<br>的测定气袋采样-气相色谱法            | 附录 G    | 气体进样 | FID |      |
| 异丙醇丙酮<br>正己烷<br>乙酸丁酯苯<br>甲醛 | 固定污染源废气挥发性有机物<br>的测定固相吸附-热脱附/气<br>相色谱-质谱法 | НЈ 734  | 热脱附  | MSD | DB-1 |
| 乙酸乙酯                        | 固定污染源废气挥发性有机物<br>的测定固相吸附-热脱附/气<br>相色谱-质谱法 | НЈ 734  | 热脱附  | MSD | DB-1 |

#### 3.2.2 我国关于 VOCs 在线仪器检测标准情况

目前我国对于污染源 CEMS 的检测标准是 HJ 76 标准,其对于挥发性有机物仪器检测具有局限性。

HJ 76 标准在制订时所调研的工业行业包括燃煤电厂、钢铁、水泥、有色金属冶炼等工业排放源,这些排放源并非典型的 VOCs 排放行业。这些行业主要控制的污染物是二氧化硫、氮氧化物和颗粒物,根据这些污染物在线监测仪器制订的 HJ 76 标准,其性能指标要求是针对此类监测仪器来设置,但 VOCs 在线监测仪器原理与常规 CEMS 有较大不同。典型的 VOCs 排放行业包括喷涂、石化、半导体、印刷、皮革、医药等,其特征污染物与电厂、钢铁、水泥等不一样,也就决定了 VOCs 监测仪器原理与常规 CEMS 不一样,无法完全参照 HJ 76 标准执行。若仍然按照 HJ 76 标准来检测 VOCs 在线仪器,则不能区别出 VOCs 仪器的优劣,必须制订有针对性的 VOCs 在线仪器性能检测标准。

#### 3.3 国内外相关仪器调研

分为总量监测和组分监测两大类型,主要仪器原理及监测对象见下表 9。

表 9 VOCs 监测主要仪器原理及监测对象

| 分析技术    | 应用监测对象         | 技术特点分析                             |
|---------|----------------|------------------------------------|
|         |                | 对碳氢有机物响应十分灵敏,线性范围宽,稳定性强,而且结        |
| 氢火焰离子化  | THC、TVOC、NMTHC | 构简单、使用维护方便,已广泛应用于 VOCs 总量的监测。烟     |
| 检测(FID) |                | 气中的氧气、水分以及含氮、氧或卤素原子的有机物均会对测        |
|         |                | 试造成干扰和影响。                          |
|         |                | 检测器体积小巧、无需辅助气体,常用于现场便携仪器使用;        |
| 光离子化检测  | THC、TVOC       | 主要用于室内环境监测、应急监测、危险/泄漏气体预警、污        |
| (PID)   |                | 染源追踪中 TVOC 含量的监测分析。PID 能检测响应的 VOCs |
|         |                | 种类和所使用的紫外灯能量有关,对不同化合物的响应系数也        |

|                      |               | 不同,对一些短链烷烃响应极低甚至无法检测到。            |
|----------------------|---------------|-----------------------------------|
|                      |               |                                   |
|                      |               |                                   |
| 催化氧化-非分              |               | 技术稳定性和灵敏度不高,易受共存干扰物的影响,且在催化       |
| 散红外吸收                | THC           | 氧化过程中往往存在催化剂中毒、转化不完全、转化效率低等       |
| (NDIR)               |               | 问题,因此目前在实际应用中并不多见。                |
|                      |               | 检测灵敏度高,选择性强,可监测 TVOC 和 VOCs 单个组分, |
| <br>  气相色谱(GC)       |               | 可同时分析多个组分;这一在线监测技术在欧美日韩等已有广       |
| -FID/PID/ 质谱         | THC 、 TVOC 、  | 泛应用,并在我国部分经济发达城市得到引进,取得了良好的       |
| (MSD)                | NMTHC、VOCs 组分 | 效果。不足之处是样品检测周期相对较长,响应速度相对较慢。      |
| (WISD)               |               | 另外配置不同检测器其检测分析的组分数、灵敏度、选择性以       |
|                      |               | 及准确度和设备维护量差异较大。                   |
| <br>  傅立叶变换红         | VOCs 组分       | 检测技术成熟,检测 VOCs 种类较多,可同时分析多个组分;    |
| 外光谱(FTIR)            |               | 现场测量检测周期短,响应时间快;但其检测分析的灵敏度一       |
| / Clar (TTIK)        |               | 般较色谱技术低,且光学器件维护成本高、维护量较大。         |
|                      | VOCs 组分(苯系物)  | 检测技术成熟,可同时分析多个组分;一般现场采取非接触式       |
| <br>  差分吸收光谱         |               | 直接连续测量,无需预处理,保证气体不失真,响应时间很快,      |
| (DOAS)               |               | 可实现测量光路区域内的线监测;但其检测分析的灵敏度一般       |
| (DOAS)               |               | 较色谱技术低,检测 VOCs 种类有限,目前主要是苯、甲苯等    |
|                      |               | 苯系物。                              |
|                      |               | 检测灵敏度高,相比于质谱技术不需要真空系统,仪器结构简       |
| <br>  离子迁移谱          |               | 单,成本较低,可测量浓度低、腐蚀性高的气体;但该技术特       |
| (IMS)                | VOCs 组分       | 异性差,可测量 VOCs 种类有限,干扰化合物较多。目前, IMS |
|                      |               | 作为便携式监测仪在应急监测、食品安全监测等领域有所应        |
|                      |               | 用。                                |
| 调谐激光吸收<br>光谱 (TDLAS) |               | 检测灵敏度高,选择性强,干扰很小;现场采取非接触式式直       |
|                      | CH4 等         | 接连续测量,无需预处理,保证气体不失真,响应时间很快,       |
|                      |               | 实时性强,可实现测量光路区域内的线监测;该技术单一光源       |
|                      |               | 一般只能完成单一组分测量。                     |

# 3.3.1 总量监测及仪器

VOCs 总量的监测比多组分 VOCs 的分析更简单快速,尽管这样会损失细节信息,但在许多情况下已经能起到较好的污染管控效果,特别是当排放量大、排放种类已知时。本标准以非甲烷总烃为总量监测指标。目前市场上主流的非甲烷总烃仪器见表 10:

表 10 非甲烷总烃连续监测系统列表

| 生产厂家               | 产地 | 仪器型号         | 工作原理   | 主要性能   |
|--------------------|----|--------------|--------|--|
| 力合科技(湖南)股<br>份有限公司 | 中国 | LFGGC-2013 型 | GC-FID | 测量范围 0-200 ppm,漂移≤2% F.S.,线性≤2% F.S.,检出限 0.2 ppm,重复性≤2%,平行性≤5% |

| 生产厂家                  | 产地 | 仪器型号                | 工作原理         | 主要性能  |
|-----------------------|----|---------------------|--------------|---|
| 青岛佳明测控科技股<br>份有限公司    | 中国 | JMCV-100 型          | GC-FID       | 测量范围: 非甲烷总烃 0-500 mg/m³(可选), 漂移: ≤3%F.S., 线性误差: ≤2%F.S., 检出限≤0.5 ppm(以丙烷计), 定性重复性≤1%, 定量重复性≤3%, 平行性≤5%  |
| 北京雪迪龙科技股份有限公司         | 中国 | SCS-900V 型          | GC-FID       | 测量范围: 0-100 mg/m³, 检出限: 0.054 mg/m³, 线性误差: 2%FS 重复性: ≤3%, 稳定性: ≤2%FS/8 h(丙烷)  |
| 聚光科技(杭州)股<br>份有限公司    | 中国 | CEMS-2000 VOC<br>型  | GC-FID       | 测量范围: 非甲烷总烃: 0~5000 mg/m³(可配置),苯系物: 0~100 mg/m³(可配置),检出限 0.05 mg/m³,重复性RSD≤3%,线性偏差≤±2%F.S.  |
| 上海宝英光电科技有<br>限公司      | 中国 | C600 型              | GC-FID       | 测量范围: 0-150 ppm; 0-1000 ppm<br>漂移: ±3%F.S.; 线性: ±2%F.S.;<br>检出限: ≤0.5 ppm; 重复性: ≤2%;<br>平行性: ≤3%  |
| ABB(中国)有限公<br>司       | 德国 | AO2020/<br>AO2040 型 | 催化氧化<br>-FID | 测量范围: 0-5, 1500, 5000 mgC/m <sup>3</sup> 线性偏差: ≤2% 重复性: ≤0.5 %F.S., 零点漂移: ≤0.5 mg org. C/ m <sup>3</sup> per week, 检出限(4σ): ≤1% F.S.                      |
| 岛津企业管理(中国)<br>有限公司    | 日本 | VOC-3000F 型         | GC-FID       | 测量范围: 0-10000 mg/m³(以碳计),<br>重复性: CV 不超过 1%, 线性: ±2%F.S,<br>零点漂移: ±2%F.S/day, 量程漂移:<br>±2%F.S/day, 响应时间: 180s, 示值误<br>差: ±2.5%F.S., 测定下限: 0.05 mgC/m³(甲烷) |
| 东亚 DKK 株式会社           | 日本 | GHC-300 型           | GC-FID       | 分析周期不超过 2 min, 检出限 0.5 ppm, 重复性 1%, 线性误差不超过 2%  |
| 天津 712 通讯广播股<br>份有限公司 | 中国 | DHT508 型            | GC-FID       | 测量范围: 0-5000 ppm, 线性: ≤2%,<br>重复性: ≤1%, 检出限: 0.05 mg/m³   |
| 安徽皖仪科技股份有限公司          | 中国 | VM-1700 型           | GC-FID       | 测量范围: 0-200 mg/m³, 线性误差<br><2%F.S., 漂移<2%F.S./24 h, 检出限<0.1<br>mg/m³, 定性重复性<1%, 定量重复性<br><3%  |

# 4 标准制定的基本原则和技术路线

# 4.1 标准制定的基本原则

本标准制修订,本着科学性、先进性和可操作性为原则。标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等的修订遵循《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565)的有关规定。

本标准在制订过程中将管理技术化和规范化,不但考虑标准的先进性,而且还考虑标准的可操作性以及标准的前瞻性。参考了美国、欧盟、台湾的相关标准以及国内现有的污染源监测相关标准。有关固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统的技术要求是在对国内外固定污染源废气非甲烷总烃排放标准、监测方法标准、仪器性能检测标准的总结归纳,固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统设备技术水平的调研,以及广泛征求意见的基础上制订。其相应指标检测方法是在国内外性能指标检测标准的调研,结合对仪器厂商、用户和专家的咨询的基础上制订。

#### 4.2 标准制定的技术路线

#### 4.2.1 主要内容

本标准为连续监测系统的技术要求,在编制过程中也注意同 HJ 76 标准协调沟通,其中通用技术要求同 HJ 76 标准基本一致,结合非甲烷总烃连续监测系统针对性指标及检测方法制定本标准。

标准主要技术内容包括:

标准的适用范围、规范性引用文件、术语和定义、系统的组成和描述、技术要求、性能指标及检测方法、质量保证和相关附录。

技术要求即通用技术要求包括对 CEMS 的外观、工作条件、安全要求和功能要求。

性能指标分为实验室检测和污染源排放现场检测的性能指标,包括 24 小时漂移、线性 误差、分析周期、重复性、检出限、环境温度变化影响、进样流量变化影响、电压变化影响、 响应因子、干扰、转换效率、平行性、准确度等。

检测方法包括实验室指标检测方法和现场指标检测方法。由于烟气参数的性能指标和检测方法与 HJ 76 标准保持完全一致,因此不在本标准中进行规定。

质量保证包括安装、检测期间、日常运行三部分质量保证要求。

附录分别给出了规范性报表格式,原始记录表格和单位转换公式。

#### 4.2.2 标准适用范围

本标准的适用范围是:

本标准规定了固定污染源废气中非甲烷总烃连续监测系统的组成结构、技术要求、性能指标和检测方法。

本标准适用于固定污染源废气中非甲烷总烃连续监测系统的设计、生产和检测。

对于需根据实测排放浓度换算标态折算排放浓度的固定污染源废气中非甲烷总烃连续 监测系统,其废气参数监测设备的组成结构、技术要求、性能指标和检测方法,参照 HJ 76 的有关规定执行。

# 5 方法研究报告

#### 5.1 术语和定义

#### 5.1.1 非甲烷总烃 nonmethane hydrocarbons(NMHC)

本标准中非甲烷总烃定义主要参考 HJ 38 标准, HJ 38 标准中对总烃的定义是: "指在本标准规定的测定条件下,在气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和",非甲烷总烃的定义是: "指在本标准规定的测定条件下,从总烃中扣除甲烷以后其他气态有机化合物的总和(除非另有说明,结果以碳计)"。HJ 38 标准明确了测定非甲烷总烃的检测器为氢火焰离子化检测器(FID),本标准与 HJ 38 保持一致,但本标准中分离甲烷的方式不止气相色谱一种方式,因此在定义中没有规定甲烷分离方式。综上,本标准非甲烷总烃定义为: 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,结果以碳计。

# 5.1.2 非甲烷总烃连续监测系统 nonmethane hydrocarbons continuous emission monitoring system(NMHC-CEMS)

HJ 76 标准中规定了烟气排放连续监测系统定义为:连续监测固定污染源颗粒物和(或)气态污染物排放浓度和排放量所需要的全部设备,简称 CEMS。本标准中的连续监测系统仍可算 CEMS 的一种,只是监测对象为非甲烷总烃,因此定义几乎一样,只是为了强调监测对象,将其加入了英文简称中。综上,本标准非甲烷总烃连续监测系统定义为:连续监测固定污染源废气中非甲烷总烃排放浓度和排放量所需的全部设备,简称 NMHC-CEMS。

#### 5.1.3 分析周期 analysis cycle time

HJ 76 标准中定义的是系统响应时间:指从 CEMS 系统采样探头通入标气起,到分析仪示值达到标气标称值 90%的时刻止,中间的时间间隔。然而 NMHC-CEMS 跟监测 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 的 CEMS 原理结构都不太一样,特别是用色谱方式分离甲烷的 NMHC-CEMS,一个测量周期只能给出一个测量结果,因此本标准针对性的提出了分析周期的指标要求以替代响应时间,规定:系统连续运行时给出两组测量结果之间的时间间隔。

#### 5.1.4 响应因子 response factor

FID 对不同被测气态有机化合物的响应值是不一样的。欧盟标准《EN 12619:1999 Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases Continuous flame ionisation detector method》(以下简称 EN 12619)中对响应因子的定义是: 其他含碳化合物 FID 响应值与丙烷 FID 响应值的无量纲商数。对 NMHC-CEMS 来说,该指标非常重要,能考核 FID 响应全面性,均衡性,是区分 FID 性能优劣的关键指标。本标准定义为: 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商数。

#### 5.1.5 转换效率 conversion efficiency

转换效率是用催化氧化方式测非甲烷总烃的 NMHC-CEMS 的针对性指标,此类仪器的原理是先测量总烃浓度,再用催化氧化装置将非甲烷烃氧化掉,单独测甲烷浓度,再用总烃减去甲烷得到非甲烷总烃浓度,由其原理可知,催化氧化装置的效率很关键,直接决定非甲烷总烃测量结果的准确性。本标准中转化效率定义表述参考了 HJ 76 中 NOx 转换效率的表述,为:使用催化氧化装置把除甲烷外的气态有机化合物氧化掉的效率。

术语和定义的排序以在本标准文本中出现的先后顺序排列。

#### 5.2 技术要求

外观要求、工作条件、安全要求和功能要求主要参考了HJ 76标准,并与其基本保持一致,同时提出了NMHC-CEMS针对性的要求。

#### 5.2.1 外观要求

细化了产品铭牌的要求,规定了铭牌应标有产品名称、型号、生产单位、出厂编号、制造日期、电源规格、适用环境条件、主要参数量程等信息。

#### 5.2.2 工作条件

此章节要求与 HJ 76 保持完全一致。

# 5.2.3 安全要求

因 NMHC-CEMS 经常安装在需要防爆的环境中,且系统自身也有爆炸风险 (FID 检测器配有氢气源),本标准规定防爆要求参照 GB 3836.1 中相关规定执行。

#### 5.2.4 功能要求

样品采集与传输装置的要求中,对 NMHC-CEMS 要求其样品采集和传输装置的加热温度应保证在 150~175°C,比常规 CEMS 要求高(120°C)。主要参考了美国 EPA 国家标准《Performance Specification 8A -- Specifications and Test Procedures for Total Hydrocarbon Continuous Monitoring Systems in Stationary Sources》(以下简称 PS 8A)中的规定,总碳氢

连续监测系统保证采样温度 150-175℃,并且全程无冷点。

对分析仪要求参考了欧盟标准 EN 12619 中对 FID 的要求,提出了采用 FID 的分析仪,需实时检测火焰状态,一旦熄火,必须自动切断进气;排除故障后,需具备自动点火、恢复正常运行的功能。并在征询了仪器制造商和相关专家后在本标准中提出了对气相色谱法色谱图保存查询等功能的要求。

数据采集和传输设备、辅助设备和校准功能要求参考了 HJ 76 标准,并与其保持一致。

#### 5.3 性能指标和检测方法-实验室检测

#### 5.3.1 性能指标和检测方法

表 12 固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统实验室检测项目

| 检测项目      | 指标    | 要求                |
|-----------|-------|-------------------|
| 分析周期      | ≤2 :  | min               |
| 检出限       | 0.8 m | ng/m <sup>3</sup> |
| 重复性       | ≤2    | 2%                |
| 线性误差      | ±2%   | F.S.              |
| 24h 漂移    | ±3%   | F.S.              |
| 环境温度变化的影响 | ±5%   | F.S.              |
| 进样流量变化的影响 | ±2%   | F.S.              |
| 供电电压变化的影响 | ±2%   | F.S.              |
| 干扰成分的影响   | ±2%   | F.S.              |
|           | 甲烷    | 0.90-1.20         |
| <b>帕</b>  | 脂肪烃   | 0.90-1.10         |
| 响应因子<br>  | 芳香烃   | 0.80-1.10         |
|           | 二氯甲烷  | 0.75-1.15         |
| 转换效率      | ≥95%  |                   |
| 平行性       | ≤5%   |                   |

注: F.S.表示满量程。

#### a. 分析周期

分析周期指的是系统连续运行时给出两组测量结果之间的时间间隔。

美国EPA PS 8A中规定总碳氢连续监测系统分析周期为≤2 min; 欧盟标准EN12619: 1999中规定FID在线监测系统的分析周期≤1 min。同时EPA PS 8A、Method 25、EN12619: 1999等标准中都规定用丙烷标气作为量程校准标气。

本标准中实验室分析周期指标定为2 min。选取了7个型号14台设备进行了验证测试,其中3台超出指标要求,认为该指标设置较合理,大多数仪器性能满足标准要求。

#### b. 检出限

检出限是衡量一个分析方法及测试仪器灵敏度的重要指标。通常定义为某特定方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度。HJ 168-2010 的方法为配置一份浓度接近于空白值的标准气,测量 7 次,得到平均信号,求出测量信号的标准偏差。本标准检出限检测方法基本参考 HJ 168 标准。

欧盟标准 EN12619 中要求 TOC 测量检出限 0.4 mg/m³,本标准规定非甲烷总烃检出限为 0.8 mg/m³(以丙烷检测,以碳计)。选取了 7 个型号 12 台设备进行了验证测试,其中 1 台超出,认为该指标设置较合理,大多数仪器性能满足标准要求。

#### c. 重复性

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

非甲烷总烃重复性检测方法:系统运行稳定后,通入量程点气体,稳定后读数,重复 6 次,求 6 次读数的相对标准偏差。

参考了HJ 76 标准,本标准中非甲烷总烃重复性指标定为2.0%(以丙烷检测),选取了7个型号18台设备进行了验证测试,没有超出,认为该指标设置较合理,大多数仪器性能满足标准要求。

#### d. 线性误差

线性误差是判断仪器在量程范围内准确与否的重要指标。对于非甲烷总烃,标准中使用低、中低、中高、高四种浓度的标准气体检测线性误差。

美国 EPA PS 8A 中规定总碳氢的线性误差为不超过量程的±5%;台湾地区《固定污染源空气污染物连续自动监测设施管理办法》中规定线性误差不超过标气值的±15%; HJ 76 标准中规定 4 点线性不超过满量程的±2%。

本标准规定非甲烷总烃线性误差为不超过满量程的±2%(以丙烷检测)。选取了7个型号18台设备进行了验证测试,其中1台超出,认为该指标设置较合理,大多数仪器性能满足标准要求。

#### e. 漂移

漂移包括零点漂移和量程漂移。

美国 EPA PS 8A 中规定系统零点漂移和量程漂移不超过满量程的±3%(每隔 24 h,连续7天)。HJ 76 标准中实验室 24 h 漂移指标定为满量程的±2.0%。

本标准规定非甲烷总烃 24 h 漂移不得超过满量程的±3%(以零气和丙烷检测)。选取了7个型号18台设备进行了验证测试,其中2台超出,认为该指标设置较合理,大多数仪器能满足标准要求。

#### f. 环境温度变化的影响

理论上来说,CEMS 所处环境温度的变化将直接影响分析仪的测量结果。例如,对于红外线气体分析仪,环境温度发生变化将直接影响红外光源的稳定,影响红外辐射的强度,影响测量气室连续流动的气样密度。如果温度大大超过正常状态,检测器的输出阻抗下降,导致仪器不能正常工作。很多分析仪通过软硬件的温度补偿处理,使得分析仪的温度适应性变宽。由于我国 CEMS 的大面积使用,各种检测原理和技术水平的分析仪对温度的适应性不尽相同,因此为保证 CEMS 监测的有效性,控制分析仪的温度影响性能在一定的范围内是很有必要的。

温度影响检测在恒温室内进行,包括零点温度影响和量程点温度影响。

GB/T 11606-2007 分析仪器环境试验方法中对仪器按照使用条件和运输流通条件分为以下 4 个基本组别。

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

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

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

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

根据对仪器的分类方法,非甲烷总烃监测设备属于第 I 组。

对第Ⅰ组别仪器的温度试验变化范围为15℃~35℃。

试验时在恒温室中进行,除温度外,其余工作条件均应保持在参比工作条件下。

各温度处标气测量值与 25℃处系统稳定值的偏差,然后计算所选量程的相对偏差,为该温度处温度影响。

此指标要求设置主要参考 HJ 76 标准,设置为±5.0% F.S.(以丙烷检测)。选取了7个

型号9台设备进行了验证测试,仪器均满足此项指标要求。

#### g. 进样流量变化的影响

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

进样流量变化影响检测使用量程点气体检测进样流量对标气测量值的影响。检测样气流量在 CEMS 标称流量的±10%变化时,非甲烷总烃监测系统在量程点处的最大相对偏差。

此指标要求设置主要参考 HJ 76 标准,设置为±2.0% F.S.(以丙烷检测)。选取了 7 个型号 15 台设备进行了验证测试,其中 1 台超出,认为该指标设置较合理,大多数仪器性能满足标准要求。

#### h. 供电电压变化的影响

实验室的建立使得检测系统受电压的影响成为可能。

英国《Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems- for gaseous, particulates and flow-rate monitoring systems, UK. Environment Agency Version 3.1, 2008》中 10.17 检测系统在标称电压的-15%到+10%的范围内变化时,系统受电压变化的影响。

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

此指标要求设置主要参考 HJ 76 标准,设置为±2.0% F.S.(以丙烷检测)。选取了 7 个型号 15 台设备进行了验证测试,其中 3 台超出,认为该指标设置较合理,大多数仪器性能满足标准要求。

#### i. 干扰成分的影响

样气中的背景气体往往比较复杂,包含其他对测量造成影响的干扰组分,干扰组分的浓度经常是不确定或随机变化的。样气处理系统通过物理或化学方法除去了部分干扰组分,减小了此影响,但并不能完全消除。为保证监测数据的质量,控制干扰的性能指标是很必要的。本标准参考了欧盟 EN 12619: 1999 中附录 C(氧干扰不超过 0.8 mg/m³)和《Air quality—Certification of automated measuring systems—Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources English version of DIN EN 15267-3:2008-03》附录 B(氧干扰不超过 2%),确定采用 FID 测定非甲烷总烃的主要干扰成分为氧气。

检测方法:通入零气,系统稳定后,记录初始读数,然后通入干扰气体,稳定后读数为该干扰气体下零气测量值。计算通入干扰气体和未通入干扰气体时零气测量值的偏差,再除以所选系统满量程值。本标准规定氧干扰不得超过满量程的±2%(以丙烷和不同浓度氧混气来检测)。选取了7个型号9台设备进行了验证测试,其中2台超出,认为该指标设置较合理,大多数仪器性能满足标准要求。

#### j. 响应因子

本标准中响应因子指 FID 对其它气态有机化合物的响应值相对于丙烷响应值的无量纲系数,即丙烷响应因子为 1。

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

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

表 13 EN 15267-3:2008-03 规定的物质响应因子

在参考了国外标准,结合我国 VOCs 典型排放源实际工况,本标准暂不对含氧有机物检测响应因子指标,因此在本标准中规定响应因子范围如下:

| 序号 | 物质   | 响应因子        |
|----|------|-------------|
| 1  | 甲烷   | 0.9 -1.20   |
| 2  | 脂肪烃  | 0.90-1.10   |
| 3  | 芳香烃  | 0.80 - 1.10 |
| 4  | 二氯甲烷 | 0.75 - 1.15 |

表 14 本标准规定的响应因子范围

选取了7个型号12台设备进行了验证测试,其中4台超出,认为该指标设置较合理,大多数仪器性能满足标准要求。

#### k. 平行性

平行性是判断一个企业生产的同类仪器测量同一样品测量结果数据一致性的重要指标,平行性技术要求的检测需要安装至少三台(套)仪器。从我国环境管理的角度而言,为便于同类系统间数据的可比性,确实有必要设置此平行性性能指标。但在一个现场安装两台(套)或三台(套)仪器,并尽量保证检测条件的一致性是很难的。因此,

考虑质量控制的要求,我们只在实验室增加此检测指标。根据我国目前现实的情况,在实验室安装三台(套)仪器以进行平行性性能指标检测。

平行性检测时分别用浓度为(20%~30%)满量程值、(40%~60%)满量程值、(70%~80%)满量程值3种标准气体检测三套系统测试结果的相对标准偏差。指标的检测方法和计算方法主要参考《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2013),本标准该指标设置为 5.0%。对 5 个型号的仪器进行了平行性指标验证测试,没有超出,仪器均满足此项指标要求。

#### 5.4 性能指标和检测方法-污染源排放现场检测

#### 1.24 h 漂移

由于在线仪器运行环境完全不同于实验室条件,因此现场漂移的检测依然非常有必要。 现场检测时 24 h 零点漂移值和量程漂移指标要求和检测方法与实验室检测完全一致。

#### 2. 分析周期

在线设备安装到现场,气体样品在进入分析仪前会经历样品采集与传输装置,必要的预处理设备,这些部件都会造成分析周期的延长,因此现场检测分析周期指标定为 3 min。

#### 3. 准确度

准确度指参比方法与 NMHC CEMS 同步测定废气中非甲烷总烃浓度,取同时间区间的测定结果组成若干数据对,数据对之差的平均值的绝对值与置信系数之和与参比方法测定数据的平均值之比。

美国EPA PS 8A中规定NMHC CEMS的相对准确度不能超过20%,但被测浓度小于 5 mg/m³时,与参比方法的测量结果绝对误差不超过1 mg/m³。台湾地区《固定污染源空气污染物连续自动监测设施管理办法》中规定相对准确度≤20%标准方法测试平均值或15% 排放标准。

考虑到现场比对的不可预知性,本标准准确度设为:

当参比方法测量非甲烷总烃浓度的平均值:

- a. <50 mg/m³时, 绝对误差<20 mg/m³;
- b. ≥50 mg/m³ ~ <500 mg/m³时, 相对准确度≤40%;
- c. ≥500 mg/m³时, 相对准确度≤35%。

验证测试主要在3个典型 VOCs 排放现场进行了非甲烷总烃的比对,在第一个现场比对

时: 当浓度 < 50 mg/m³ 时,第三方(参比方法)与在线组成24组数据对,计算绝对误差,全部满足指标要求(20 mg/m³);当浓度≥50 mg/m³时,计算相对误差,第三方与在线有22组数据对,其中5组超出指标要求(40%),其余数据对满足指标要求。

当浓度 $<50 \text{ mg/m}^3$ 时,在线与第三方、便携式各组成 57 组数据对,计算绝对误差,均符合指标要求( $20 \text{ mg/m}^3$ )。

当浓度<50 mg/m³时,在线与两个第三方、便携式各有60组数据对,计算绝对误差,均符合指标要求(20 mg/m³)。

考虑到我国很多 VOCs 排放标准对治理设施去除率做了要求,为满足治理设施前端在线监测的需求,本标准在高浓度段(≥500 mg/m³ 时)也作了相对准确度(35%)的指标设置。总言之,本项指标设置基本科学合理,大多数仪器能满足该项指标要求。

#### 5.5 检测流程和适用性检测

检测包括实验室检测和现场检测。实验室检测后,实验室检测通过后才允许进行现场检测。

现场检测包括初检,90 d 运行和复检。系统正常运行 168 h 后进行初检。检测期间不允许进行计划外的维护、检修和调节。系统技术指标初检合格,并连续运行 90 d 以后,开始 复检。

#### 5.6 质量保证

质量保证是监测过程的全面质量管理,包含了保证环境监测数据准确可靠的全部活动和措施。本次标准修订增加实验室检测指标后,相应地修订质量保证内容。主要包括安装的质量保证、检测的质量保证和运行期质量保证三个部分。

#### 5.6.1 安装的质量保证

此标准作为 NMHC-CEMS 适用性检测的标准,主要规定的是 NMHC-CEMS 性能技术要求和检测方法。安装和测定位置的选择依据 HJ 75 规定,参比方法采样位置和采样点的选择依据 GB/T 16157 规定,此标准与其保持一致。

#### 5.6.2 现场检测质量保证

现场检测(初检和复检)质量保证部分,除满足实验室质量保证的要求外,还应考虑以下因素以保证检测的有效性:

- a) 工况的稳定性;
- b) 样品采集的有效性。

此部分修订按照工况保证、仪器设备、样品采集、检验方法和质量控制分类说明,调

整了原来的顺序,内容不变。

#### 5.6.3 运行期质量保证

此部分从定期校准、定期维护、定期校验和比对监测四方面做了规定,这些规定都是在调研各仪器制造商产品运维手册的基础上,以及借鉴 HJ 75 中对于常规 CEMS 运行的质量保证措施,提炼而成。

# 6 方法验证

#### 6.1 方法验证方案

由于本标准主要用于指导固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统的设计、生产以及适用性检测等工作,因此验证工作由标准编制单位组织,在总站北京昌平兴寿检测场进行了7个型号两种不同技术路线的典型仪器的实验室验证测试;在上海组织开展了污染源现场验证测试,在喷涂、石化、半导体三个典型 VOCs 排放行业进行了准确度指标测试。

参与验证的技术人员均为上述具备固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统检验资格证书的相关专家和检验技术人员。

本标准的验证方案是:首先,使用各类固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统对照编制标准中针对仪器功能和使用等提出的具体要求进行试验和检查,提出编制标准方法的适用性;其次,使用各类固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统按照编制标准的技术指标和检测方法逐一进行相关性能测试,汇总分析测试结果并同编制标准中的技术指标要求进行比较评判,验证编制标准中各性能指标的科学性和合理性。

#### 6.2 方法验证过程

#### (1) 方法验证的主要过程

本次编制标准的方法验证工作主要由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至少进行了3台(套)以上的仪器的验证测试,得到了大量的仪器测试基础数据,在此基础上大家共同协商和汇总,形成了《方法验证报告》。

#### (2) 标准编制验证数据的统计和汇总

本次编制标准对非甲烷总烃连续监测系统技术性能指标验证测试数据汇总结果: 共验证技术指标 13 项,7个不同型号国产和进口非甲烷总烃连续监测系统经过测试,绝大部分符合标准中的技术指标要求。

(3) 《方法验证报告》见附件 1。

# 7 参考文献

- 1) EPA PS 8 Performance specifications for volatile organic compoundcontinuous emission monitoring systems in stationary sources
- 2) EPA PS 8A Specifications and Test Procedures for Total Hydrocarbon Continuous Monitoring Systems in Stationary Sources
- 3) EPA PS 9 Specifications and test procedures for gas chromatographic continuous emission monitoring systems in stationary sources
- 4) EPA PS 15 Performance specification for extractive FTIR continuous emissions monitor systems in stationary sources
- 5) EPA Method 18- measurement of gaseous organic compound emissions by gas chromatography
- 6) EPA Method 25- determination of total gaseous nonmethane organic emissions as carbon
- 7) EPA Method 25A- Determination of Total Gaseous Organic Concentration Using a Flame Ionization Analyzer
- 8) EPA Method 25B-Determination of Total Gaseous Organic Concentration Using a Nondispersive Infrared Analyzer
- 9) EPA Photochemical Assessment Monitoring Station (PAMS) performance evaluation program
- 10) US EPA. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems, Volume II, Ambient Air Quality Monitoring Program. EPA-454/B-08-003, December, 2008
- 11) EN 12619:1999. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases Continuous flame ionisation detector method
- 12) EN 15267-3:2008-03. Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources
- 13) 台湾 固定污染源空气污染物连续自动监测设施管理办法
- 14) 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会.《水和废水监测分析方法》[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002:500-506.
- 15) 齐文启等. 关于非甲烷总烃(NMHC)的测定及结果表示[J]. 中国环境监测, 2009, 25(4): 30-31

- 16) 陈军等. 非甲烷总烃测定中若干问题的研究[J]. 中国环境监测, 2013, 29(5): 129-131
- 17) 陈鉴祥等. 阀进样及反吹技术在非甲烷总烃分析中的应用[J]. 中国环境监测, 2017, 33(2): 149-151
- 18) 万婷婷等. 气相色谱法检测废气中甲烷、非甲烷总烃的问题研究[J]. 中国环境监测, 2016, 32(3): 120-125
- 19) 张志峰等. 非甲烷总烃废气排放执行标准的探讨[J]. 环境科技, 2014, 27(1): 49-51
- 20) 张卿川等. 国内外对挥发性有机物定义与表征的问题研究[J]. 污染防治技术, 2014, 27(5): 3-7

# 方法验证报告

| 方法名称: | 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 |             |

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 上海市环境监测中心

项目负责人及职称: 周刚 高级工程师

通讯地址: 北京市朝阳区安外大羊坊8号院乙

联系电话: 010-84943050

报告编制人及职称: 周刚 高级工程师

报告日期: 2018年6月25日

## 1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

| 姓名     | 性别 | 年龄 | 职务或职称   | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
|--------|----|----|---------|------|------------|
| 周刚     | 男  | 35 | 高级工程师   | 环境监测 | 10         |
| 王强     | 男  | 40 | 正高级工程师  | 环境监测 | 15         |
| 梁宵     | 男  | 38 | 高级工程师   | 环境监测 | 11         |
| 李铭煊    | 男  | 35 | 高级工程师   | 环境监测 | 10         |
| 迟颖     | 女  | 46 | 高级工程师   | 环境监测 | 10         |
| 钟琪     | 男  | 31 | 工程师     | 环境监测 | 10         |
| 张杨     | 男  | 32 | 工程师     | 环境监测 | 8          |
| 杨凯     | 男  | 46 | 研究员     | 环境监测 | 18         |
| 孙毅     | 男  | 38 | 正高级工程师  | 环境监测 | 13         |
|        | 男  | 37 | 高级工程师   | 环境监测 | 12         |
| 邓继     | 男  | 31 | 工程师     | 环境监测 | 10         |
| 赵金宝    | 男  | 30 | 工程师     | 环境监测 | 6          |
| 郜武     | 男  | 42 | 高级工程师   | 环境监测 | 21         |
| 张倩暄    | 女  | 32 | 高级工程师   | 环境监测 | 5          |
| 冯倩     | 女  | 35 | 工程师     | 环境监测 | 10         |
| 王巍     | 女  | 28 | 工程师     | 环境监测 | 4          |
| 朱伟     | 男  | 33 | 工程师     | 环境监测 | 10         |
| 刘立鹏    | 男  | 36 | 高级工程师   | 环境监测 | 12         |
| 齐宇     | 男  | 34 | 工程师     | 环境监测 | 10         |
| 张深波    | 男  | 31 | 工程师     | 环境监测 | 3          |
| 柯亮     | 男  | 32 | 工程师     | 环境监测 | 8          |
| 高新岗    | 男  | 49 | 高级工程师   | 环境监测 | 28         |
| 杜法禹    | 男  | 30 | <br>工程师 | 环境监测 | 4          |
| 刘德华    | 男  | 34 | 工程师     | 环境监测 | 9          |
| 王本腊    | 男  | 32 | 工程师     | 环境监测 | 7          |
| 张磊     | 男  | 49 | 高级工程师   | 环境监测 | 17         |
| 周贤     | 男  | 35 | 工程师     | 环境监测 | 11         |
| 井传发    | 男  | 52 | 高级工程师   | 环境监测 | 27         |
| 任利兵    | 男  | 36 | 工程师     | 环境监测 | 4          |
| 潘龙     | 男  | 27 | 工程师     | 环境监测 | 3          |
| 张译仅    | 女  | 53 | 工程师     | 环境监测 | 32         |
| 曾鹏     | 男  | 36 | 工程师     | 环境监测 | 11         |
| 邓娟     | 女  | 51 | 高级工程师   | 环境监测 | 31         |
| 林家春    | 男  | 47 | 工程师     | 环境监测 | 25         |
| <br>向明 | 男  | 43 | 高级工程师   | 环境监测 | 20         |
|        | 男  | 32 | 工程师     | 环境监测 | 8          |
| 黄文平    | 男  | 47 | 正高级工程师  | 环境监测 | 25         |
| 杨杰     | 男  | 39 | 高级工程师   | 环境监测 | 17         |

| 姓名  | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
|-----|----|----|-------|------|------------|
| 阎杰  | 男  | 35 | 高级工程师 | 环境监测 | 7          |
| 姬红波 | 男  | 38 | 工程师   | 环境监测 | 15         |
| 刘少轻 | 女  | 35 | 工程师   | 环境监测 | 10         |
| 于成龙 | 男  | 27 | 工程师   | 环境监测 | 4          |
| 王长峰 | 男  | 35 | 工程师   | 环境监测 | 12         |
| 张敬旺 | 男  | 35 | 工程师   | 环境监测 | 12         |

# 2 验证数据结果

数据分两部分列出: 2.1 实验室指标测试结果和 2.2 现场比对测试结果。

#### 2.1 实验室指标验证结果

附表 2-1 非甲烷总烃分析仪实验室指标验证数据汇总

| 松仁石和         | <del></del>      |            |           | 验证结果      |        |                  |        | 备注         |
|--------------|------------------|------------|-----------|-----------|--------|------------------|--------|------------|
| 指标名称         | 本标准指标            | 仪器 A-1     | 仪器 A-2    | 仪器 A-3    | 仪器 B-1 | 仪器 B-2           | 仪器 B-3 | <b>金</b> 社 |
| 分析周期         | ≤2 min           | 2.5        | 3         |           | 2.05   | 2.05 1.95        |        | 3 台超出      |
| 检出限          | ≤0.8 mg/m³ (以碳计) | 0.22       | 0.3       | 0.14      |        | 0.13             |        |            |
| 重复性          | ≤2%              | 0.43%      | 0.23%     | 0.30%     | 0.99%  | 0.59%            | 0.27%  |            |
| 线性误差 (20%)   | ±2%F.S.          | -0.64%     | -0.45%    | -0.13%    | 0.14%  | -0.20%           | -0.05% |            |
| 线性误差 (40%)   | ±2%F.S.          | -0.25%     | -0.45%    | -0.33%    | -0.93% | -0.94%           | -0.51% |            |
| 线性误差 (60%)   | ±2%F.S.          | 2.07%      | 0.38%     | -0.4%     | -0.76% | -0.68%           | -0.70% | 1 台超出      |
| 线性误差 (80%)   | ±2%F.S.          | 0.91%      | 1.16%     | -0.63%    | -1.43% | -1.43% -1.23% -1 |        |            |
| 24 h 零点漂移    | ±3%F.S.          | 0.07%      | -0.26%    | 0.18%     | 0.07%  | 0.07% -0.08%     |        |            |
| 24 h 量程漂移    | ±3%F.S.          | 2.1%       | 4.7%      | 3.3%      | -1.17% | -1.78%           | -1.68% | 2 台超出      |
| 环境温度影响       | ±5%F.S.          |            |           |           | 1.07%  | 1.49%            | 0.87%  |            |
| 进样流量影响       | ±2%F.S.          | 0.05%      | 0.22%     | -0.09%    |        | -1.22%           |        |            |
| 供电电压影响       | ±2%F.S.          | 0.13%      | 0.16%     | -0.1%     | 0.18%  | -0.29%           | 0.1%   |            |
| 干扰成分影响       | ≤2% F.S.         |            |           |           |        |                  |        |            |
| 转换效率         | ≥95%             |            |           |           |        |                  |        |            |
|              | 甲烷 0.9 -1.20     | 0.97       | 1.07      | 1.08      | 1.03   |                  |        |            |
| <b>响应用</b> 了 | 乙烯 0.90-1.10     | 1.007 (乙炔) | 1.26 (乙炔) | 1.28 (乙炔) | 1.06   |                  |        | 2 台超出      |
| 响应因子         | 苯 0.80 - 1.10    | 1.0073     | 1.46      | 1.3       | 1.04   |                  |        |            |
|              | 二氯甲烷 0.75 - 1.15 | 1.0075     | 0.93      | 0.86      | 0.84   |                  |        |            |
| 平行性          | ≤5%              |            | 1.3%      |           |        | 1.38%            |        |            |

附表 2-1 非甲烷总烃分析仪实验室指标验证测试汇总(续表一)

| +14-1- <i>(A 11</i> -1) |                  |        |        | 验证结果   |        |             |        | 夕计    |
|-------------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|-------------|--------|-------|
| 指标名称                    | 本标准指标            | 仪器 C-1 | 仪器 C-2 | 仪器 C-3 | 仪器 D-1 | 仪器 D-2      | 仪器 D-3 | 备注    |
| 分析周期                    | ≤2 min           | 2      | 2      | 2      | 1.7    | 1.7 1.7 1.7 |        |       |
| 检出限                     | ≤0.8 mg/m³ (以碳计) | 0.22   | 0.29   | 0.27   |        | 0.8         |        |       |
| 重复性                     | ≤2%              | 0.44%  | 0.55%  | 0.67%  | 1.30%  | 0.70%       | 1.00%  |       |
| 线性误差 (20%)              | ±2%F.S.          | 1.06%  | 0.44%  | 0.34%  | 1.3%   | 0.7%        | 0.9%   |       |
| 线性误差 (40%)              | ±2%F.S.          | 0.27%  | -0.44% | 0.13%  | 0.8%   | 0.4%        | 0.8%   |       |
| 线性误差 (60%)              | ±2%F.S.          | 0.09%  | -0.23% | -0.01% | 0.3%   | 2.5%        | 0.2%   |       |
| 线性误差 (80%)              | ±2%F.S.          | -0.69% | 0.83%  | 0.25%  | 0.5%   | 0.5% 2.2% 0 |        |       |
| 24 h 零点漂移               | ±3%F.S.          | 0      | 0      | 0      | 1.1%   | 1.1% 0.6%   |        |       |
| 24 h 量程漂移               | ±3%F.S.          | -1.46% | -1.02% | 1.87%  | 0.3%   | 0.3% 2.2%   |        |       |
| 环境温度影响                  | ±5%F.S.          |        |        |        | -1%    | -1% -2% -1% |        |       |
| 进样流量影响                  | ±2%F.S.          | -0.28% | 1.50%  | 0.45%  | -2.08% | -1.5%       | -2.1%  | 1 台超出 |
| 供电电压影响                  | ±2%F.S.          |        |        |        | -2.08% | -2.1%       | -2.1%  | 3 台超出 |
| 干扰成分影响                  | ≤2% F.S.         | -0.09% | -0.21% | -0.17% | 0.1%   | 0.1%        | -2.3%  | 1 台超出 |
| 转换效率                    | ≥95%             |        |        |        |        |             |        |       |
|                         | 甲烷 0.9 -1.20     |        |        |        |        |             |        |       |
| 响应用了                    | 乙烯 0.90-1.10     | 0.98   | 1.13   | 1      |        |             |        | 1 台超出 |
| 响应因子                    | 苯 0.80 - 1.10    | 0.83   | 0.82   | 0.8    |        |             |        |       |
|                         | 二氯甲烷 0.75 - 1.15 | 0.74   | 0.82   | 0.77   |        |             |        | 1 台超出 |
| 平行性                     | ≤5%              |        | 3.30%  |        |        | 4.84%       |        |       |

附表 2-1 非甲烷总烃分析仪实验室指标验证测试汇总(续表二)

| 松仁石石石      | +- \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\ |                |           | 验证结果   | :          |         |         | A 沿   |
|------------|---|----------------|-----------|--------|------------|---------|---------|-------|
| 指标名称       | 本标准指标                                   | 仪器 E-1         | 仪器 E-2    | 仪器 E-3 | 仪器 F-1     | 仪器 F-2  | 仪器 F-3  | 备注    |
| 分析周期       | ≤2 min                                  | 0.33           | 0.33      |        | 2          |         |         |       |
| 检出限        | ≤0.8 mg/m³(以碳计)                         |                | 0.15      | _      | 0.8        | 0.31    | 1.04    | 1 台超出 |
| 重复性        | ≤2%                                     | 0.5% 0.5% 0.11 |           | 0.11%  | 0.24%      | 0.15%   |         |       |
| 线性误差 (20%) | ±2%F.S.                                 | 0.33%          | 0.13%     |        |            |         |         |       |
| 线性误差 (40%) | ±2%F.S.                                 | 0              | -0.80%    |        | 0.40/      | 0.40/   | 0.20/   |       |
| 线性误差 (60%) | ±2%F.S.                                 | 0.60%          | -0.93%    |        | 0.4%       | -0.4%   | -0.3%   |       |
| 线性误差 (80%) | ±2%F.S.                                 | 1.20%          | -1.47%    |        |            |         |         |       |
| 24 h 零点漂移  | ±3%F.S.                                 | -1.15%         | -1.35%    |        |            |         |         |       |
| 24 h 量程漂移  | ±3%F.S. 1.07% -1.91%                    |                | 1.6%      | 0.9%   | -0.6%      |         |         |       |
| 环境温度影响     | ±5%F.S.                                 | 0.73%          | 1.20%     |        | -2.61%     | 4.8%    | -1.2%   |       |
| 进样流量影响     | ±2%F.S.                                 | 0.27%          | 1.40%     |        | 0.2%       | 1.0%    | -0.4%   |       |
| 供电电压影响     | ±2%F.S.                                 | -0.4%          | -0.47%    |        | -0.6%      | 1%      | 0.4%    |       |
| 干扰成分影响     | ≤2% F.S.                                |                |           |        | 0.1%       | -4.6%   | 1.7%    | 1 台超出 |
| 转换效率       | ≥95%                                    |                |           |        |            |         |         |       |
|            | 甲烷 0.9 -1.20                            | 1.05           | 1.05      |        | 1.037      | 1.33    | 0.984   | 1 台超出 |
|            | 乙烯 0.90-1.10                            | 1.01 (乙烷)      | 1.01 (乙烷) |        |            |         |         |       |
| 响应因子       | <b>学0.90 1.10</b>                       | 0.00           | 1         |        | 0.005 (田孝) | 1.005(甲 | 0.982(甲 |       |
|            | 苯 0.80 - 1.10                           | 0.99           | 1         |        | 0.985 (甲苯) | 苯)      | 苯)      |       |
|            | 二氯甲烷 0.75 - 1.15                        | 1              | 1.08      |        | 0.858      | 1.101   | 1.015   |       |
| 平行性        | ≤5%                                     | 1              | .1%       |        |            |         |         |       |

附表 2-1 非甲烷总烃分析仪实验室指标验证测试汇总(续表三)

| 161- 41h   |                  | 4F   79676574233 131 1 | 验证结果 |  | A 14- |
|------------|------------------|------------------------|------|--|-------|
| 指标名称       | 本标准指标            | 仪器 G-1                 |      |  | 备注    |
| 分析周期       | ≤2 min           | 1                      |      |  |       |
| 检出限        | ≤0.8 mg/m³ (以碳计) |                        |      |  |       |
| 重复性        | ≤2%              | 0.72%                  |      |  |       |
| 线性误差 (20%) | ±2%F.S.          | 0.15%                  |      |  |       |
| 线性误差 (40%) | ±2%F.S.          | -0.003%                |      |  |       |
| 线性误差 (60%) | ±2%F.S.          |                        |      |  |       |
| 线性误差 (80%) | ±2%F.S.          | -0.14%                 |      |  |       |
| 24 h 零点漂移  | ±3%F.S.          |                        |      |  |       |
| 24 h 量程漂移  | ±3%F.S.          | 0.15%                  |      |  |       |
| 环境温度影响     | ±5%F.S.          | 0.58%                  |      |  |       |
| 进样流量影响     | ±2%F.S.          |                        |      |  |       |
| 供电电压影响     | ±2%F.S.          | 0.38%                  |      |  |       |
| 干扰成分影响     | ≤2% F.S.         |                        |      |  |       |
| 转换效率       | ≥95%             |                        |      |  |       |
|            | 甲烷 0.9 -1.20     |                        |      |  |       |
| 临台田乙       | 乙烯 0.90-1.10     |                        |      |  |       |
| 响应因子       | 苯 0.80 - 1.10    |                        |      |  |       |
|            | 二氯甲烷 0.75 - 1.15 |                        |      |  |       |
| 平行性        | ≤5%              | •                      |      |  |       |

#### 2.2 固定污染源废气非甲烷总烃现场比对验证数据汇总

### 一、现场一比对数据汇总

**时间:** 2017 年 1 月 11 日-13 日, CEMS 与参比方法非甲烷总烃比对数据汇总, 单位 (mg/m³)。

附表 2-2 CEMS 与参比方法非甲烷总烃比对数据汇总

| 时间        | 样品编号  | 第三方数据 | 在线 A 数据 | 第三方与在线误差 |
|-----------|-------|-------|---------|----------|
|           | Y1-1  | 14.1  | 7.1     | 7.0      |
|           | Y1-2  | 29.3  | 16.52   | 12.8     |
|           | Y1-3  | 26.6  | 17.48   | 9.1      |
|           | Y1-4  | 30.6  | 18.33   | 12.3     |
|           | Y1-5  | 28.4  | 15.38   | 13.0     |
| 2017 1 11 | Y1-6  | 34.7  | 16.8    | 17.9     |
| 2017.1.11 | Y1-7  | 34.6  | 19.18   | 15.4     |
|           | Y1-8  | 33.7  | 17.24   | 16.5     |
|           | Y1-9  | 33.4  | 17.11   | 16.3     |
|           | Y1-10 | 26.2  | 14.32   | 11.9     |
|           | Y1-11 | 30.2  | 16.94   | 13.3     |
|           | Y1-12 | 29    | 17.74   | 11.3     |
|           | Y1-13 | 23.8  | 9.89    | 13.9     |
|           | Y1-14 | 25.4  | 11.62   | 13.8     |
|           | Y1-15 | 30.3  | 13.59   | 16.7     |
|           | Y1-16 | 27.7  | 12.51   | 15.2     |
|           | Y1-17 | 20.4  | 9.26    | 11.1     |
| 2017 1 12 | Y1-18 | 25.4  | 11.74   | 13.7     |
| 2017.1.12 | Y1-19 | 19.6  | 11.05   | 8.6      |
|           | Y1-20 | 19.6  | 9.78    | 9.8      |
|           | Y1-21 | 20    | 9.2     | 10.8     |
|           | Y1-22 | 17.3  | 8.73    | 8.6      |
|           | Y1-23 | 13.6  | 6.34    | 7.3      |
|           | Y1-24 | 17.3  | 9.31    | 8.0      |
|           | Y1-25 | 58.6  | 17.1    | 71%      |
| 2017.1.13 | Y1-26 | 366   | 233     | 36%      |
|           | Y1-27 | 347   | 310     | 11%      |

| 时间 | 样品编号  | 第三方数据 | 在线 A 数据 | 第三方与在线误差 |
|----|-------|-------|---------|----------|
|    | Y1-28 | 358   | 270     | 25%      |
|    | Y1-29 | 329   | 191     | 42%      |
|    | Y1-30 | 228   | 149     | 34%      |
|    | Y1-31 | 319   | 178     | 44%      |
|    | Y1-32 | 385   | 221     | 43%      |
|    | Y1-33 | 393   | 222     | 43%      |
|    | Y1-34 | 421   | 326     | 23%      |
|    | Y1-35 | 407   | 276     | 32%      |
|    | Y1-36 | 538   | 417     | 23%      |
|    | Y1-37 | 540   | 388     | 28%      |
|    | Y1-38 | 499   | 409     | 18%      |
|    | Y1-39 | 715   | 434     | 39%      |
|    | Y1-40 | 466   | 350     | 25%      |
|    | Y1-41 | 534   | 464     | 13%      |
|    | Y1-42 | 739   | 458     | 38%      |
|    | Y1-43 | 534   | 406     | 24%      |
|    | Y1-44 | 527   | 451     | 14%      |
|    | Y1-45 | 521   | 509     | 2%       |
|    | Y1-46 | 558   | 482     | 14%      |

当浓度 $<50~mg/m^3$ 时,第三方(参比方法)与在线有 24 组数据对,计算绝对误差,全部满足指标要求( $20~mg/m^3$ );当浓度 $\ge50~mg/m^3$ 时,计算相对误差,第三方与在线有 22 组数据对,其中 5 组超出指标要求(40%),其余满足要求。

#### 二、现场二比对数据汇总

CEMS 与参比方法非甲烷总烃比对数据汇总,单位(mg/m³)

附表 2-3 CEMS 与参比方法非甲烷总烃比对数据汇总

| □ #H      | n=1 4-n | 光日始日 | 号 第三方 HG 第三方 ZJ |      | 便携 E | 在线 D  |
|-----------|---------|------|-----------------|------|------|-------|
| 日期        | 时间      | 样品编号 | 第二万 HG          |      | GC   | GC    |
| 2017-3-29 | 11:26   | Y1-2 | 16.7            | 18.8 | 19.9 | 18.96 |
| 2017-3-29 | 11:36   | Y1-3 | 16.8            | 23.8 | 20.1 | 19.37 |
| 2017-3-29 | 11:46   | Y1-4 | 17.3            | 22.5 | 20.2 | 19.75 |
| 2017-3-29 | 11:56   | Y1-5 | 17.6            | 22.6 | 20.9 | 20.07 |
| 2017-3-29 | 12:06   | Y1-6 | 18.2            | 24.7 | 21.6 | 20.45 |
| 2017-3-29 | 12:16   | Y1-7 | 18.4            | 22.1 | 21.9 | 20.95 |

| 日期        | 时间    | 样品编号  | 第三方 HG | 第三方 ZJ | 便携 E | 在线 D  |
|-----------|-------|-------|--------|--------|------|-------|
|           |       |       |        |        | GC   | GC    |
| 2017-3-29 | 12:36 | Y1-9  | 19.5   | 26.2   | 22.9 | 21.9  |
| 2017-3-29 | 12:46 | Y1-10 | 19.7   | 24.3   | 23.5 | 22.33 |
| 2017-3-29 | 12:56 | Y1-11 | 19.8   | 22.9   | 23.7 | 22.77 |
| 2017-3-29 | 13:06 | Y1-12 | 19.7   | 26.3   | 24.5 | 23.15 |
| 2017-3-29 | 13:16 | Y1-13 | 19.8   | 22.7   | 24.4 | 23.27 |
| 2017-3-29 | 13:26 | Y1-14 | 20.5   | 19.9   | 24.6 | 23.57 |
| 2017-3-29 | 13:36 | Y1-15 | 20.0   | 20.2   | 24.9 | 23.83 |
| 2017-3-29 | 13:46 | Y1-16 | 19.3   | 25.1   | 25.3 | 24.02 |
| 2017-3-29 | 13:56 | Y1-17 | 19.5   | 25.6   | 25.7 | 23.76 |
| 2017-3-29 | 14:06 | Y1-18 | 17.4   | 25.7   | 25.6 | 24.02 |
| 2017-3-29 | 14:16 | Y1-19 | 20.3   | 24     | 26.2 | 24.41 |
| 2017-3-29 | 14:26 | Y1-20 | 21.5   | 23.8   | 28.2 | 25.44 |
| 2017-3-29 | 14:36 | Y1-21 | 20.2   | 25     | 28.3 | 26.52 |
| 2017-3-30 | 10:43 | Y1-22 | 27.2   | 29.1   | 37.1 | 34.81 |
| 2017-3-30 | 10:53 | Y1-23 | 28.8   | 31.9   | 37.1 | 34.83 |
| 2017-3-30 | 11:03 | Y1-24 | 28.8   | 33.2   | 35.3 | 34.55 |
| 2017-3-30 | 11:13 | Y1-25 | 28.9   | 33.4   | 35.0 | 34.03 |
| 2017-3-30 | 11:23 | Y1-26 | 29.0   | 32.4   | 35.0 | 33.86 |
| 2017-3-30 | 11:33 | Y1-27 | 28.3   | 33.1   | 34.2 | 33.71 |
| 2017-3-30 | 11:43 | Y1-28 | 28.3   | 30.7   | 34.2 | 33.75 |
| 2017-3-30 | 11:53 | Y1-29 | 25.4   | 26     | 32.8 | 33.48 |
| 2017-3-30 | 12:03 | Y1-30 | 28.6   | 24.9   | 32.6 | 33.14 |
| 2017-3-30 | 12:13 | Y1-31 | 28.5   | 31.9   | 32.8 | 32.81 |
| 2017-3-30 | 12:23 | Y1-32 | 28.5   | 26.9   | 33.0 | 32.97 |
| 2017-3-30 | 12:33 | Y1-33 | 25.6   | 27.3   | 33.0 | 32.8  |
| 2017-3-30 | 12:43 | Y1-34 | 26.3   | 30     | 32.8 | 32.75 |
| 2017-3-30 | 12:53 | Y1-35 | 29.3   | 32.2   | 32.9 | 32.94 |
| 2017-3-30 | 13:03 | Y1-36 | 27.8   | 33.1   | 32.8 | 32.67 |
| 2017-3-30 | 13:13 | Y1-37 | 27.8   | 31.2   | 33.0 | 32.53 |
| 2017-3-30 | 13:23 | Y1-38 | 28.3   | 23.8   | 32.6 | 32.66 |
| 2017-3-30 | 13:33 | Y1-39 | 28.0   | 32.6   | 32.8 | 32.29 |
| 2017-3-30 | 13:43 | Y1-40 | 27.9   | 32     | 32.6 | 32.29 |
| 2017-3-30 | 13:53 | Y1-41 | 27.8   | 30.7   | 32.5 | 32.09 |
| 2017-3-31 | 10:30 | Y1-43 | 15.7   | 23.3   | 25.6 | 23.93 |
| 2017-3-31 | 10:40 | Y1-44 | 18.1   | 22.6   | 26.0 | 24.36 |
| 2017-3-31 | 10:50 | Y1-45 | 17.8   | 22.8   | 26.0 | 24.12 |
| 2017-3-31 | 11:00 | Y1-46 | 21.7   | 21.4   | 25.7 | 23.98 |
| 2017-3-31 | 11:10 | Y1-47 | 21.8   | 21.1   | 25.6 | 23.92 |
| 2017-3-31 | 11:20 | Y1-48 | 21.4   | 22.1   | 24.6 | 23.95 |
| 2017-3-31 | 11:30 | Y1-49 | 21.5   | 22.1   | 24.3 | 23.59 |
| 2017-3-31 | 11:40 | Y1-50 | 21.4   | 22     | 23.6 | 23.47 |

| 日期        | 时间    | 样品编号  | 第三方 HG | 第三方 ZJ | 便携 E | 在线 D  |
|-----------|-------|-------|--------|--------|------|-------|
| 口州        | 即间    | 件的绷节  | 第二万 HG |        | GC   | GC    |
| 2017-3-31 | 11:50 | Y1-51 | 21.2   | 22.2   | 23.3 | 23.23 |
| 2017-3-31 | 13:16 | Y1-52 | 20.9   | 21.7   | 23.0 | 22.03 |
| 2017-3-31 | 13:26 | Y1-53 | 19.9   | 21.2   | 23.1 | 21.55 |
| 2017-3-31 | 13:36 | Y1-54 | 20.3   | 20.9   | 22.5 | 21.35 |
| 2017-3-31 | 13:46 | Y1-55 | 20.1   | 20.5   | 23.6 | 21.41 |
| 2017-3-31 | 13:56 | Y1-56 | 20.4   | 20.4   | 22.2 | 21.47 |
| 2017-3-31 | 14:06 | Y1-57 | 20.2   | 20.5   | 21.9 | 21.13 |
| 2017-3-31 | 14:16 | Y1-58 | 20.5   | 21.3   | 21.8 | 21.11 |
| 2017-3-31 | 14:26 | Y1-59 | 21.3   | 21.5   | 21.5 | 20.95 |
| 2017-3-31 | 14:36 | Y1-60 | 20.3   | 20     | 22.0 | 20.88 |

当浓度<50 mg/m³时,在线与两个第三方、便携式各有 57 组数据对,计算绝对误差,均符合指标要求(20 mg/m³)。

#### 三、现场三比对数据汇总

CEMS 与参比方法非甲烷总烃比对数据汇总,单位(mg/m³)

附表 2-4 CEMS 与参比方法非甲烷总烃比对数据汇总

| 监测日期      | 采样时间  | 序号    | 第三方 HG | 第三方 ZJ | 便携 B<br>NMHC | 在线 A<br>NMHC |  |  |
|-----------|-------|-------|--------|--------|--------------|--------------|--|--|
| 2017-4-25 | 10:37 | Y1-1  | 7.98   | 9.28   | 4.50         | 3.61         |  |  |
| 2017-4-25 | 10:47 | Y1-2  | 6.98   | 9.46   | 4.76         | 3.14         |  |  |
| 2017-4-25 | 10:57 | Y1-3  | 5.82   | 8.23   | 4.49         | 3.08         |  |  |
| 2017-4-25 | 11:07 | Y1-4  | 5.74   | 8.85   | 5.85         | 2.50         |  |  |
| 2017-4-25 | 11:17 | Y1-5  | 5.40   | 7.92   | 5.29         | 2.24         |  |  |
| 2017-4-25 | 11:27 | Y1-6  | 5.51   | 8.57   | 5.55         | 2.51         |  |  |
| 2017-4-25 | 11:37 | Y1-7  | 5.78   | 8.67   | 5.60         | 2.48         |  |  |
| 2017-4-25 | 11:47 | Y1-8  | 5.38   | 8.58   | 5.12         | 2.17         |  |  |
| 2017-4-25 | 11:57 | Y1-9  | 5.55   | 8      | 4.97         | 2.44         |  |  |
| 2017-4-25 | 12:07 | Y1-10 | 5.70   | 8.92   | 5.32         | 2.16         |  |  |
| 2017-4-25 | 13:03 | Y1-11 | 6.47   | 9.5    | 5.71         | 2.35         |  |  |
| 2017-4-25 | 13:13 | Y1-12 | 5.79   | 8.98   | 5.34         | 2.46         |  |  |
| 2017-4-25 | 13:23 | Y1-13 | 5.64   | 9.09   | 5.52         | 2.44         |  |  |
| 2017-4-25 | 13:33 | Y1-14 | 5.43   | 9.19   | 5.29         | 2.32         |  |  |
| 2017-4-25 | 13:43 | Y1-15 | 4.71   | 8.55   | 4.70         | 2.17         |  |  |
| 2017-4-25 | 13:53 | Y1-16 | 4.28   | 7.75   | 4.32         | 2.25         |  |  |
| 2017-4-25 | 14:03 | Y1-17 | 5.92   | 9.58   | 5.28         | 2.45         |  |  |
| 2017-4-25 | 14:13 | Y1-18 | 5.68   | 9.44   | 5.52         | 2.47         |  |  |
| 2017-4-25 | 14:23 | Y1-19 | 5.07   | 9.34   | 5.25         | 2.40         |  |  |
| 2017-4-25 | 14:33 | Y1-20 | 6.99   | 10.4   | 5.99         | 2.85         |  |  |
| 2017-4-26 | 11:00 | Y1-21 | 7.11   | 6.71   | 9.59         | 4.53         |  |  |
| 2017-4-26 | 11:10 | Y1-22 | 5.31   | 6.66   | 7.42         | 4.19         |  |  |

| 监测日期      | 采样时间  | 序号    | 第三方 HG | 第三方 ZJ | 便携 B<br>NMHC | 在线 A<br>NMHC |
|-----------|-------|-------|--------|--------|--------------|--------------|
| 2017-4-26 | 11:20 | Y1-23 | 5.72   | 7.07   | 7.32         | 4.05         |
| 2017-4-26 | 11:30 | Y1-24 | 5.75   | 7.82   | 7.17         | 3.68         |
| 2017-4-26 | 11:40 | Y1-25 | 5.22   | 7.33   | 6.55         | 3.72         |
| 2017-4-26 | 11:50 | Y1-26 | 5.22   | 7.42   | 6.69         | 3.83         |
| 2017-4-26 | 12:00 | Y1-27 | 5.65   | 7.41   | 6.52         | 3.70         |
| 2017-4-26 | 12:10 | Y1-28 | 5.86   | 7.44   | 7.00         | 3.64         |
| 2017-4-26 | 12:20 | Y1-29 | 6.12   | 8.08   | 8.04         | 4.61         |
| 2017-4-26 | 12:30 | Y1-30 | 7.04   | 8.22   | 8.47         | 4.45         |
| 2017-4-26 | 13:25 | Y1-31 | 5.85   | 6.74   | 6.22         | 3.57         |
| 2017-4-26 | 13:35 | Y1-32 | 5.08   | 6.47   | 5.44         | 4.05         |
| 2017-4-26 | 13:45 | Y1-33 | 6.07   | 7.12   | 6.85         | 3.93         |
| 2017-4-26 | 13:55 | Y1-34 | 5.68   | 7.52   | 6.45         | 3.93         |
| 2017-4-26 | 14:05 | Y1-35 | 5.52   | 6.6    | 6.26         | 3.85         |
| 2017-4-26 | 14:15 | Y1-36 | 5.94   | 7.89   | 7.10         | 3.96         |
| 2017-4-26 | 14:25 | Y1-37 | 6.14   | 6.84   | 6.71         | 3.54         |
| 2017-4-26 | 14:35 | Y1-38 | 5.48   | 6.35   | 6.04         | 3.86         |
| 2017-4-26 | 14:45 | Y1-39 | 6.04   | 6.84   | 6.73         | 3.98         |
| 2017-4-26 | 14:55 | Y1-40 | 5.86   | 7.48   | 6.84         | 3.77         |
| 2017-4-27 | 10:20 | Y1-41 | 5.66   | 8.66   | 8.90         | 5.17         |
| 2017-4-27 | 10:30 | Y1-42 | 6.92   | 10.6   | 10.04        | 5.37         |
| 2017-4-27 | 10:40 | Y1-43 | 7.45   | 9.85   | 6.65         | 5.25         |
| 2017-4-27 | 10:50 | Y1-44 | 7.16   | 9.93   | 5.71         | 4.81         |
| 2017-4-27 | 11:00 | Y1-45 | 6.91   | 9.32   | 5.72         | 4.59         |
| 2017-4-27 | 11:10 | Y1-46 | 7.09   | 10     | 5.60         | 4.36         |
| 2017-4-27 | 11:20 | Y1-47 | 6.62   | 7.41   | 5.21         | 4.32         |
| 2017-4-27 | 11:30 | Y1-48 | 5.51   | 9.32   | 5.06         | 4.59         |
| 2017-4-27 | 11:40 | Y1-49 | 7.47   | 10.5   | 5.49         | 4.41         |
| 2017-4-27 | 11:50 | Y1-50 | 7.26   | 9.65   | 5.32         | 4.76         |
| 2017-4-27 | 12:00 | Y1-51 | 7.01   | 9.53   | 5.77         | 4.84         |
| 2017-4-27 | 12:10 | Y1-52 | 6.74   | 9.25   | 5.28         | 4.36         |
| 2017-4-27 | 13:05 | Y1-53 | 5.25   | 9.21   | 4.75         | 3.80         |
| 2017-4-27 | 13:15 | Y1-54 | 5.40   | 9.19   | 4.92         | 4.52         |
| 2017-4-27 | 13:25 | Y1-55 | 6.86   | 9.4    | 5.41         | 4.18         |
| 2017-4-27 | 13:35 | Y1-56 | 7.54   | 9.71   | 6.08         | 4.55         |
| 2017-4-27 | 13:45 | Y1-57 | 9.03   | 11.7   | 6.98         | 5.16         |
| 2017-4-27 | 13:55 | Y1-58 | 8.82   | 10.5   | 7.32         | 5.35         |
| 2017-4-27 | 14:05 | Y1-59 | 6.33   | 10.7   | 6.33         | 4.62         |
| 2017-4-27 | 14:15 | Y1-60 | 5.77   | 9.75   | 5.77         | 4.61         |

当浓度<50  $mg/m^3$ 时,在线与两个第三方、便携式各有 60 组数据对,计算绝对误差,均符合指标要求。