

环境空气非甲烷总烃连续自动监测 系统校准规范

编制说明

上海市环境监测中心

中国环境监测总站

中国计量科学研究院

年 月

环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统校准规范

编制说明

一、任务来源

根据国家市场监管总局办公厅市监计量发（2021）50号文《2021年国家计量技术规范制定、修订及宣贯计划》的要求，由上海市环境监测中心、中国环境监测总站、中国环境科学研究院、四川省成都生态环境监测中心站、中国测试技术研究院等单位共同制定了《环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统校准规范》。

二、规范制定的目的和意义

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，加强大气污染防治，保护和改善生态环境，保障人体健康，规范环境空气非甲烷总烃自动监测质量评估工作，提出了本校准规范制定计划。

非甲烷总烃（Nonmethane Hydrocarbons, NMHC）通常是指除甲烷以外的所有可挥发的碳氢化合物及其衍生物（其中主要是C₂~C₈）。HJ 38和HJ 1012中规定非甲烷总烃是在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），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C₈以上挥发性有机物质。非甲烷总烃有较大的光化学活性，是形成光化学烟雾的前体物。

非甲烷总烃的来源一般可分为人为源和自然源。自然源主要包括生物排放（如海洋、土壤微生物、植被等）和非生物过程排放（如草原大火、地球运动或森林等）。生物排放中的森林等植被释放的非甲烷总烃是最主要的天然源。世界上每年65%以上的非甲烷挥发性有机物来源于植物排放，主要为异戊二烯、单萜类、倍半萜类、醇类和酮类等物质。人为源的情况非常复杂，大致可分为固定源、流动源和无组织源三大类。固定源包括废弃物燃烧、化石燃料燃烧、溶剂使用、转运和石油存储、工业过程等；流动源包括轮船、机动车等交通工具以及非道路发动机排放；无组织源包括溶剂挥发、生物质燃烧等。其中，化石燃料燃烧和机动车排放是最主要的人为源。但是，在城市地区挥发性有机物主要来自人为源的排放。

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。

非甲烷总烃对大气环境具有重要影响。非甲烷总烃是大气中生成二次污染物臭氧和PM_{2.5}的重要前体物，导致城市光化学烟雾、灰霾等大气复合污染问题。主要体现在以下两个方面：1) 参与光化学烟雾反应，形成臭氧、过氧乙酰硝酸酯等；2) 参与大气中二次气溶胶的形成，形成的二次气溶胶多在细颗粒物范围，不易沉降，能较长时间滞留于大气中，显著降低大气能见度。在京津冀、长三角、珠三角、成渝地区等经济发达区域尤为突出。

目前国内有 100 多个城市已经开展了环境空气非甲烷总烃自动监测工作，非甲烷总烃在线监测连续自动监测系统约 1000 套。目前针对境空气非甲烷总烃自动监测工作，仅仅《环境空气非甲烷总烃连续自动监测技术规范（试行）》（总站气字〔2021〕61）号）针对安装与验收、运行及质控做了技术要求，环境空气非甲烷总烃连续自动监测的方法标准、运行及质控等技术规范目前均已立项在制订过程中，但始终缺少非甲烷总烃连续自动监测系统计量技术规范等，在提高该系统测量的准确性和可靠性方面来说存在不足。因此迫切需要开展研究，提升技术水平，确保非甲烷总烃自动监测的数据质量。此外，随着全国空气质量改善、VOCs 污染减排或监控的需求，非甲烷总烃自动监测必日益发挥更加重要的作用。空气质量臭氧污染问题的改善需要加强对非甲烷总烃的监控，涉及 VOCs 减排评估和信访处理等工作中也迫切的需求；其中，准确可比的监测数据是重要保障。因此，亟需建立环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统校准规范，统一管理，确保系统量值的准确性和可靠性，提高自动监测的数据质量，为环境管理部门提供科学的、有效的数据支撑。开展环境空气非甲烷总烃连续自动监测校准规范研究，对提高数据统一性、有效性和准确性具有重要意义。

三、编制原则和依据

1. 本规范在制定中应遵循以下基本原则：

- a) 本规范编写格式应符合 JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1059-2012《测量不确定度评定与表示》等规范的规定。
- b) 本规范要与国家环境保护政策等相一致；
- c) 本规范要与已颁布实施的相关标准进行衔接；

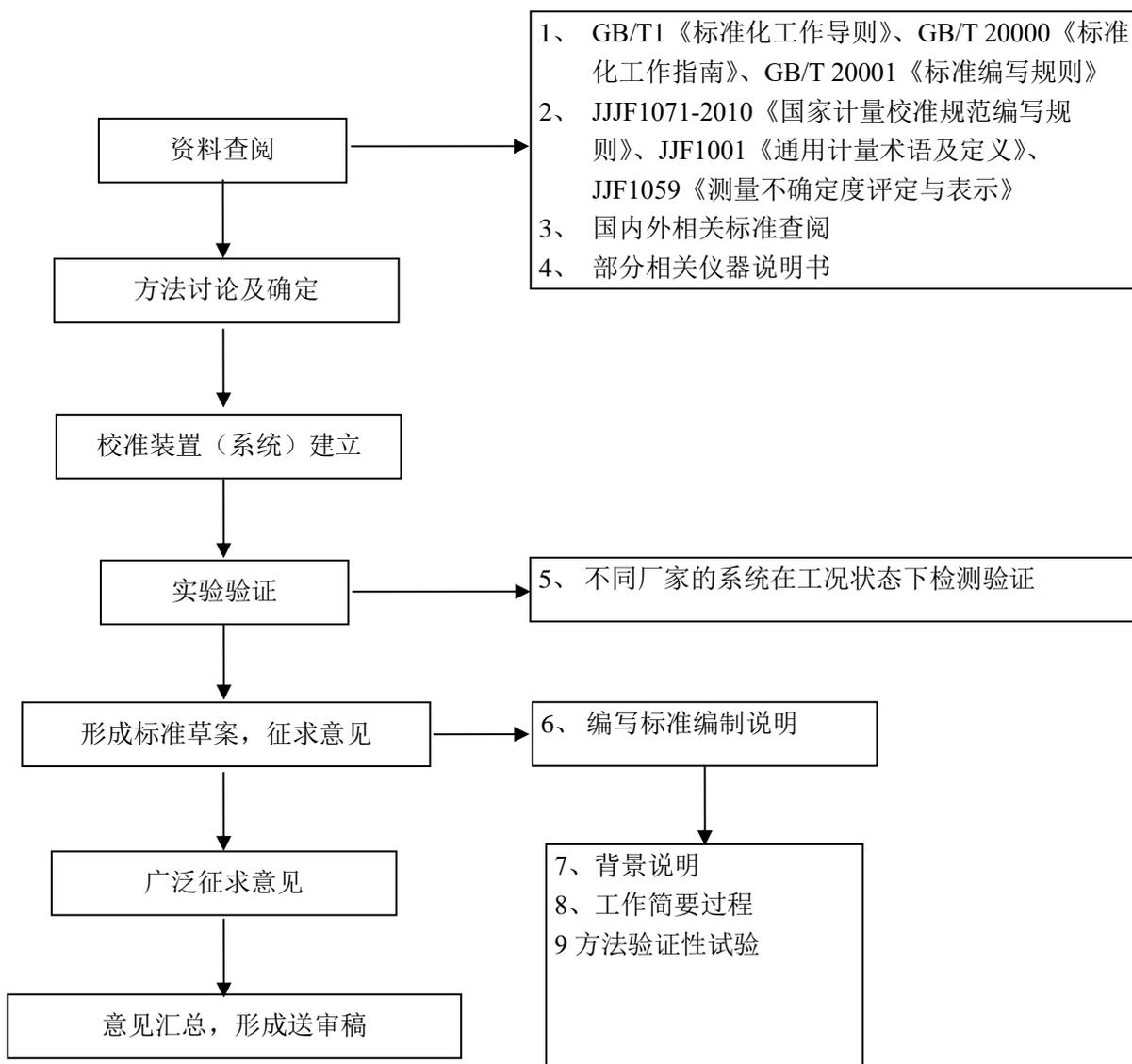
d) 本规范规定的技术内容及要求应科学、合理，具有适用性和可操作性。

2. 本规范编写的依据：

在本规范编写过程中，参考了JJF 1907《环境空气连续监测系统校准规范》、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》等有关规定和相关技术材料。

四、工作过程

本标准按标准制订的一般工作程序制订。具体流程见下图。



五、规范制定的主要内容及说明

0、按照 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》要求，编写了引言部分。

1、适用范围

本规范适用于测量原理为环境空气中气相色谱-氢火焰离子化法非甲烷总烃连续自动监测系统（以下简称监测系统）的校准。

1.1 工况测量范围

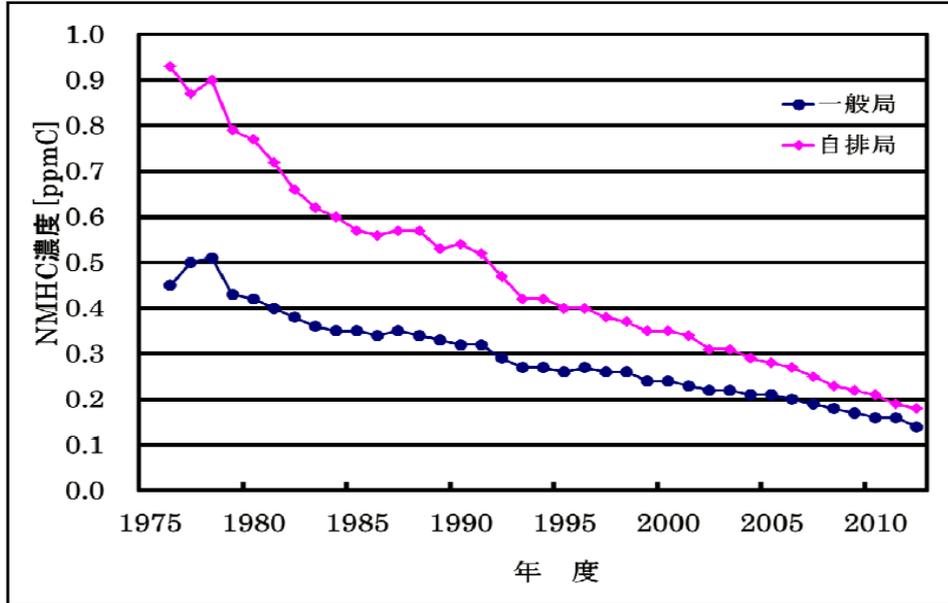


图 1 日本 NMHC 浓度逐年变化曲线图

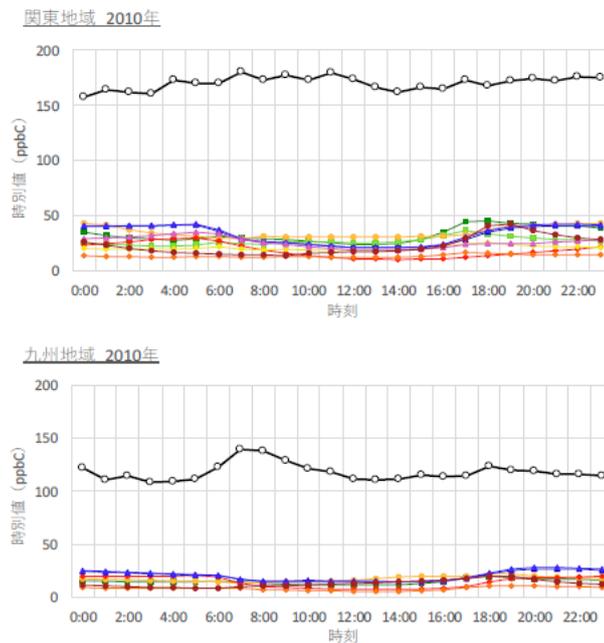


图 2 日本关东及九州地区 NMHC 浓度小时变化曲线图

日本是较早开展环境空气非甲烷总烃连续自动监测的国家，从上世纪 70 年代开始在环境空气和路边交通站开展了多年持续监测，非甲烷总烃浓度整体呈现较为明显的下降趋势，一般环境空气站非甲烷总烃浓度从 1978 年约 500 nmol/mol(以碳计)逐步下降至 2012 年 130 nmol/mol(以碳计);而从日本关东地区和九州地区 2010 年非甲烷总烃的小时浓度来看，这两个

区域大部分站点环境空气非甲烷总烃浓度基本维持在 100~200 nmol/mol(以碳计)浓度范围。

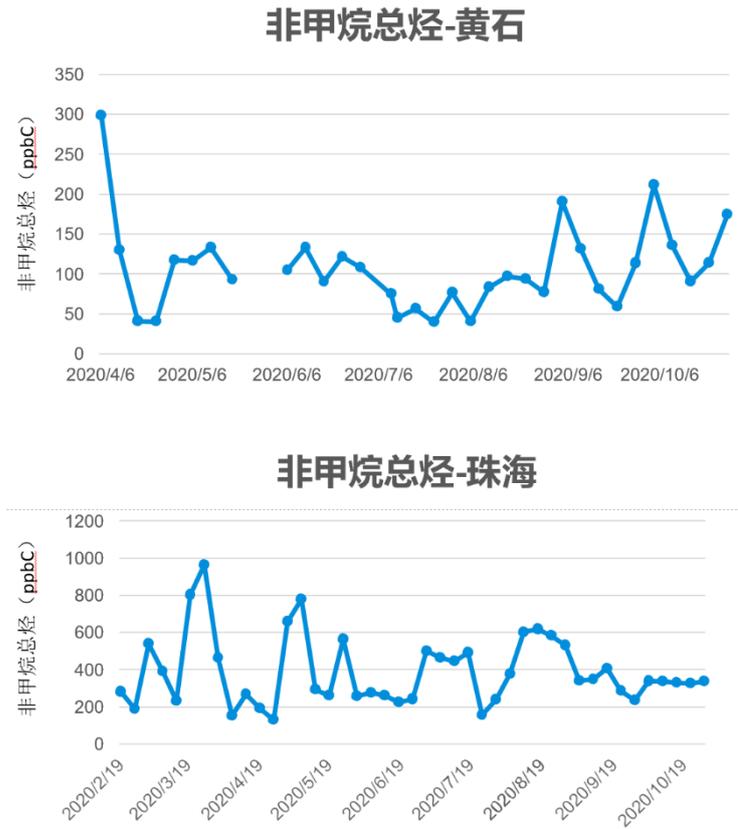


图 3 中国黄石和珠海 NMHC 浓度时间变化曲线图

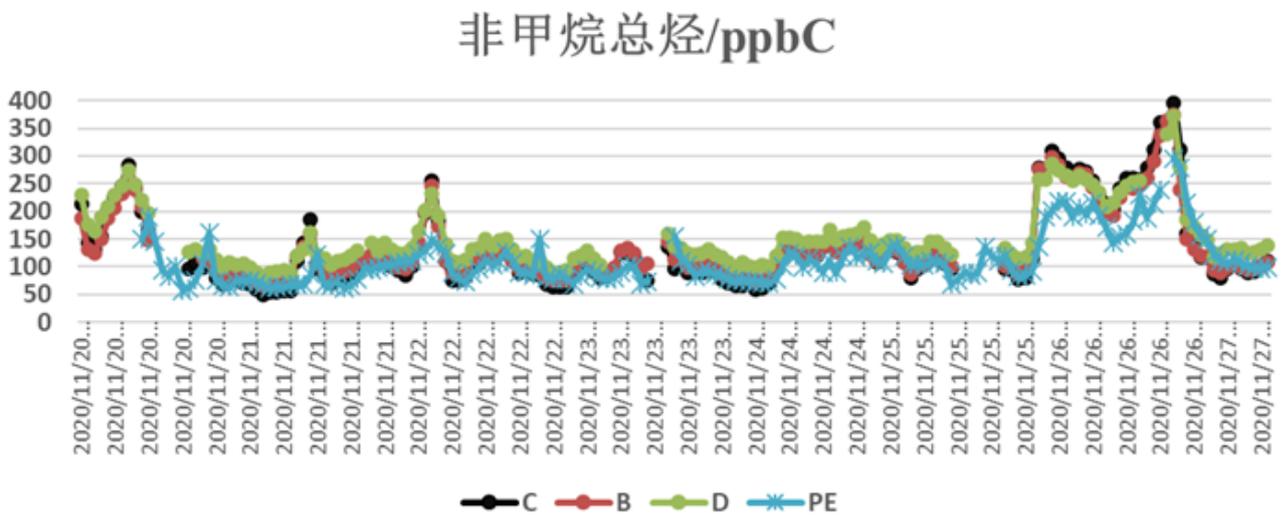


图 4 上海 NMHC 浓度时间变化曲线图

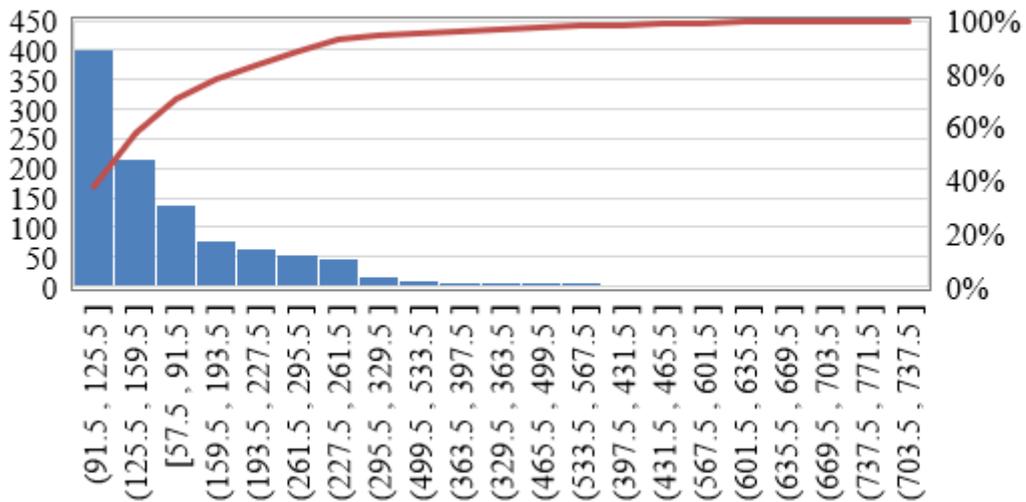


图 5 上海市 NMHC 浓度频率分布图

从国内湖北黄石、广州珠海以及上海市也于近年来开展非甲烷总烃监测，其中湖北黄石、广州珠海采用手工采样的方式开展监测，上海市开展非甲烷总烃连续自动监测。从非甲烷总烃监测浓度来看，普遍在 50 nmol/mol~500 nmol/mol(以碳计)浓度范围，从图 5 也可以看出，70%以上时间段小时值非甲烷总烃浓度均在 200 nmol/mol(以碳计)以下。

表 1 不同仪器设备测量范围

仪器厂家	测量范围(n nmol/mol, 以碳计)
A	0-5000
B	0-1000-10000 (可选)
C	50000
D	0-5000
E	0-1000
F	0-2000

通过对国内外几个城市的非甲烷总烃数据综合分析，结合 6 个厂家设备的量程综合考虑，得出上述工况测量范围为 0~1000 nmol/mol(以碳计)。

2、概述

“概述”中强调了对本规范针对的监测系统原理和应用及一般结构描述。

监测系统原理主要是基于气相色谱-氢火焰离子化检测法原因为：非甲烷总烃的定义为在氢火焰离子化检测器上有响应的除甲烷外其他气态有机化合物的总和，这就决定了非甲烷总

烃的测定必须是氢火焰离子化检测器；而目前环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统，基于 GC-FID 的系统是主流，粗略估计能占到 90%以上的比例，仅有少部分催化氧化+FID，且对甲烷、丙烷的催化转化效率是测量准确度的重要因素，目前的催化剂难以保证对所有 VOCs 组分完全催化转化，难以保证环境空气非甲烷总烃低浓度测量的准确性，因此规定本规范测量原理为气相色谱-氢火焰离子化法。环境空气以恒定的流量进入具有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，通过色谱柱分离、阀切换、反吹等手段分离出总烃中的甲烷，使非甲烷总烃单独出峰，根据峰面积/峰高对非甲烷总烃自动进行定量分析，采样方式为吸入式。

目前我国已制定的规范有《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)、《环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法》(HJ 604-2017)等。上述标准在规范我国环境空气质量监测方面发挥了重要作用，但两者的方法原理均为差减法，而经过编制组大量的实验和研究表明，直接法更适用于环境空气非甲烷总烃连续监测系统。因此，本标准从环境空气非甲烷总烃连续监测系统的分析原理部分提出要求，规范了环境空气非甲烷总烃连续监测系统的分析原理，提高了环境空气非甲烷总烃连续监测数据的可比性。

差减法与直接法的差异如下：

差减法是利用总烃浓度减去甲烷浓度得到非甲烷烃浓度的。目前我国环境空气中的甲烷浓度普遍在 2000 nmol/mol 左右，干净的环境空气非甲烷烃浓度在 50 nmol/mol(以碳计)以下，即总烃浓度在 2050 nmol/mol(以碳计)左右。

若是仪器存在 1%的随机误差，假设一差减法测得的总烃浓度误差为 2050 nmol/mol(以碳计) \pm 20 nmol/mol(以碳计)，甲烷浓度误差为 2000 nmol/mol \pm 20 nmol/mol，则计算得到的非甲烷烃浓度的极值误差为 50 nmol/mol(以碳计) \pm 40 nmol/mol(以碳计)、随机误差为 50 nmol/mol(以碳计) \pm 28 nmol/mol(以碳计)，可见差减法测定低浓度环境空气时会产生较明显的误差。

为验证上述观点，编制组比较了 2 个常见品牌的差减法仪器，当甲烷浓度为 2000 nmol/mol、非甲烷烃浓度为 50 nmol/mol(以碳计)时，仪器分析误差在 3%~98%之间，随着非甲烷烃浓度的提升，分析误差逐步减小，当非甲烷烃浓度增至 400 nmol/mol(以碳计)时，仪器分析误差减小至-18%~31%之间。可见实际结果与理论保持一致。

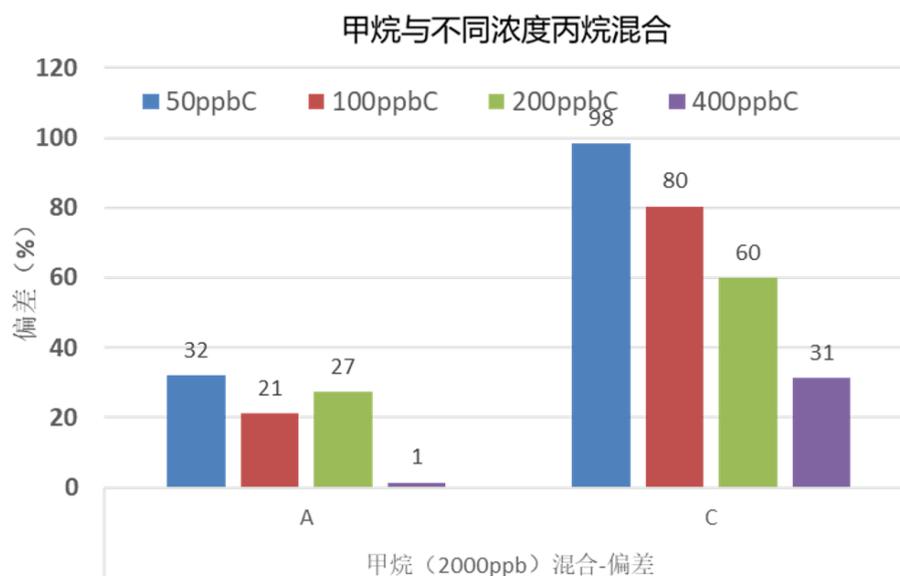


图 6 不同浓度非甲烷烃与 2000nmol/mol 甲烷混标的分析误差

为证明仪器性能稳定，编制组还以甲烷浓度为 2000 nmol/mol、非甲烷烃浓度为 100 nmol/mol(以碳计)测试了 7 组数据并计算 RSD，得到总烃浓度的 RSD 在 1.82%~2.44%之间、甲烷浓度的 RSD 在 1.95%~2.54%之间，可见仪器处于稳定状态，但此时计算得到的非甲烷烃浓度的 RSD 却在 9.50%~17.88%之间。这也从另一个侧面验证了理论假设。

表 2 差减法仪器测定低浓度非甲烷烃标气结果

测定次数	仪器 A			仪器(以碳计)		
	总烃/ ($\mu\text{mol/mol}$)	(以碳计)H ₄ / ($\mu\text{mol/mol}$)	NMH(以碳计)/ ($\mu\text{mol/mol}$)	总烃/ ($\mu\text{mol/mol}$)	(以碳计)H ₄ / ($\mu\text{mol/mol}$)	NMH(以碳计)/ ($\mu\text{mol/mol}$)
1	2.223	2.101	0.121	2.224	2.016	0.208
2	2.096	1.979	0.117	2.213	2.060	0.154
3	2.075	1.945	0.131	2.243	2.015	0.228
4	2.077	1.961	0.116	2.182	1.995	0.187
5	2.120	1.996	0.124	2.167	2.035	0.132
6	2.087	1.983	0.105	2.239	2.035	0.204
7	2.132	1.991	0.141	2.137	1.937	0.200
平均值	2.116	1.994	0.122	2.201	2.013	0.187
RSD/%	2.44	2.54	9.50	1.82	1.95	17.88

因此直接法更适用于环境空气浓度水平非甲烷总烃连续自动监测的准确测量。

3、计量特性

计量性能要求见表3。

表 3 计量性能要求

计量特性要求	技术指标
空白示值	$\leq 20 \text{ nmol/mol}$
示值误差	$\pm 10\%$
重复性	$\leq 3\%$
响应因子	乙烯 0.8~1.1, 甲苯 0.9~1.05, 乙酸乙酯 0.6~0.8, 三氯乙烯 0.95~1.1

3.1 空白示值

水是 FID 燃烧的产物，微量的水一般不产生响应，常量的水会产生响应。水分还会改变柱效、改变峰形等。目前普遍采用干标气校准，但是在实际环境空气测量过程中会引入水汽，因此标定和采样可能会存在差异。

样品空白主要衡量监测行为是否受到污染或监测仪器系统波动是否过大，HJ 604 和 HJ 38 均要求运输空白值小于检出限，对于自动监测仪来说，一般不存在样品运输的情况，但需要衡量仪器对于本身波动或本底的控制水平。选取仪器已稳定运行的 6 台仪器，通入含 60% 相对湿度的高纯零气，监测结果如下：

表 4 仪器空白检测值

仪器	非甲烷总烃浓度/ (nmol/mol, 以碳计)
A	16.3
B	23.0
(以碳计)	1.2
D	12.4
E	24.3
F	22.1

经试验结果表明，非甲烷总烃空白样品仅 2 台超出仪器检出限，故要求加湿空白样品非甲烷总烃浓度 ≤ 20 (nmol/mol) (以碳计)。

3.2 示值误差

示值误差是指测量仪器示值与对应输入量的参考量值之差。本技术规范选取 20%和 80% 量程的浓度点进行示值误差测定，可以较好的表征仪器在量程内不同浓度的响应情况。

参照实验数据总结得到，详见实验报告。

3.3 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。主要是根据实验数据、文献报道、厂家说明书等指标制定。

3.3 响应因子

因 FID 检测器对每种有机物的响应和对相同碳质量浓度的响应不一样，最终就导致非甲烷总烃以碳计的质量浓度出现偏离，如果出现系统的 FID 对某种物质的碳响应偏差太大，就会造成较大系统误差。所以应将 FID 对某些特征污染物的响应控制在一定范围之内。所选的特征污染物及响应因子参照 HJ 1012 及欧盟、日本 JIS 相关标准的要求，经实验验证比较合理。

表 5 HJ 1012 响应因子性能要求

响应因子	丙烷	0.9~1.2	丙烷	0.9~1.2
	脂肪烃	0.8~1.2	脂肪烃	0.8~1.2
	芳香烃	0.8~1.2	芳香烃	0.8~1.2
	二氯甲烷	0.75~1.15	二氯甲烷	0.75~1.15

4、校准条件

4.1 环境条件

主要是参考 HJ 1012 《环境空气和废气总烃、甲烷和非便携式监测仪技术要求及检测方法》

4.2 测量标准及配套设备

标准气体主要是根据现有的标准气体溯源能力，要求标准气体均为国家二级标准物质以上有证标准物质。

为了保证校准条件和实际运行情况的一致性，稀释气要求为零空气而非氮气等其他气体，稀释后的标准气体相对扩展不确定度不大于 3%， $k=2$ 。

其它是根据校准过程需要，常规计量标准性能指标要求。

5、校准项目和校准方法

5.1 空白示值、5.2 示值误差、5.3 重复性和 5.4 响应因子的校准方法参考了其它相关校准规范。

6、校准结果表达

与 JJF 1071 《国家计量校准规范编写规则》保持一致。

7、复校时间间隔

根据用户需要、质控要求及现场条件决定。

六、总结

在校准规范的修订过程中，编制小组以国内外技术资料及相关标准、大量试验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则进行了起草。希望经过审核，规范将更科学、更全面、更合理。