

# HJ

## 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1331—2023

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

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

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2023-12-05 发布

2024-07-01 实施

生态环境部 发布

## 目 次

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



## 前 言

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

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

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

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

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

本标准生态环境部 2023 年 12 月 5 日批准。

本标准自 2024 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定

## 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法

### 1 适用范围

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

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定。

本方法测定固定污染源有组织排放废气总烃（以甲烷计）、甲烷的检出限均为  $0.4 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限均为  $1.6 \text{ mg/m}^3$ 。

### 2 规范性引用文件

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

GB/T 16157	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
HJ/T 373	固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范
HJ 732	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法
HJ 1012	环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1

**总烃 total hydrocarbons; THC**

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

#### 3.2

**非甲烷总烃 nonmethane hydrocarbons; NMHC**

在本标准规定的测定条件下，氢火焰离子化检测器上有响应的除甲烷外的其他气态有机化合物的总和（除另有说明，结果以碳计）。

### 4 方法原理

连续抽取样品导入仪器，同时或交替通过总烃检测单元和甲烷检测单元（甲烷检测单元通过催化剂将除甲烷以外的其他气态有机化合物全部氧化为二氧化碳和水），以氢火焰离子化检测器分别测定总烃

## HJ 1331—2023

和甲烷的含量，两者之差为非甲烷总烃的含量。

### 5 干扰和消除

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

5.2 样品中水分的冷凝会造成部分挥发性有机物的溶解损失，可通过全程  $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热和伴热采样并直接测试的方式消除影响。

5.3 样品中的氧气对样品测定有干扰，可通过零点气校准和调整仪器零点、定量环低流量进样等方式消除干扰。

### 6 试剂和材料

#### 6.1 甲烷标准气体。

市售有证标准物质，平衡气为除烃空气，相对扩展不确定度 $\leq 2\%$  ( $k=2$ )，根据需要选用 1 个或多个合适浓度的标准物质。

#### 6.2 丙烷标准气体。

市售有证标准物质，平衡气为除烃空气，相对扩展不确定度 $\leq 2\%$  ( $k=2$ )，根据 HJ 1012 中 II 型仪器转化效率的检测方法选用合适浓度的标准物质。

6.3 零点气：除烃空气，总烃质量浓度 $\leq 0.4\text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）。

6.4 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

仪器内置发生器、储氢合金等产生的氢气，或市售气瓶氢气。应以安全形式存储，保证运输和现场使用安全。

6.5 助燃气：高纯空气，纯度 $\geq 99.999\%$ ，或通过净化、干燥和除烃的洁净环境空气；也可采用仪器内置发生器等产生的氧气。

6.6 气袋：材质为铝箔或符合 HJ 732 要求，空白试验时总烃质量浓度 $\leq 0.4\text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）。

### 7 仪器和设备

#### 7.1 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测仪

便携式催化氧化-氢火焰离子化检测仪宜满足以下要求：

- 仪器的结构组成、技术要求、性能指标符合 HJ 1012 中 II 型仪器的要求；
- 能显示进样流量；
- 能设定、调节并显示采样管和伴热管加热温度；
- 能显示并自动记录样品摩尔分数浓度、质量浓度结果。

#### 7.2 气体钢瓶

配备可调式防腐减压阀、流量控制器及导气管，内部管路应不吸附且不与待测目标化合物发生反应。

### 8 样品

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

## 9 分析步骤

### 9.1 测试准备

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

### 9.2 仪器核查

#### 9.2.1 零点校准和调整

通入零点气（6.3），总烃测试结果应不超过  $0.4 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计），调整零点。总烃测试结果超过  $0.4 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）时，应及时查找原因或维护仪器。

#### 9.2.2 量程校准和调整

9.2.2.1 通入并测定甲烷标准气体（6.1），示值误差应满足 12.2 要求，可选用以下 3 种标准气体进样方法：

- 内置标准气体法，内置标准气体出口连接仪器的进气口，以适当的流量进样；
- 钢瓶法，将配有流量调节装置及导气管的标准气体钢瓶（7.2）与采样管连接，打开气体钢瓶阀门，以适当的流量进样；
- 气袋法，用标准气体将洁净气袋（6.6）充满后排空，反复 2~3 次；连接气袋与仪器的进气口，以适当的流量进样。

9.2.2.2 若示值误差不满足 12.2 要求，应调整仪器示值至标准气体标准值，并保存调整数据。调整完毕后，再次通入甲烷标准气体（6.1），示值误差应满足 12.2 要求，否则应再次校准并调整仪器示值，直至示值误差满足 12.2 要求。

### 9.3 样品测定

9.3.1 将采样管前端置于排气筒中并尽量靠近中心位置，封堵采样孔。

9.3.2 启动采样泵，以适当的流量采样测定。采样时，流量波动幅度应在  $\pm 10\%$  以内，采样管和伴热管的加热、伴热温度应控制在  $120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  以内。

9.3.3 仪器运行稳定后，按分钟保存测定数据，连续采样测定  $5 \text{ min} \sim 15 \text{ min}$ ，全部有效分钟数据（至少 5 个）的平均值作为一次测量值。样品测定时，同步测定样品中水分含量。

9.3.4 全部样品测定后，用零点气（6.3）清洗仪器，使仪器示值回到零点附近并保持稳定；根据 12.1 和 12.2 的要求测试零点漂移、量程漂移、示值误差、系统偏差等并记录。

9.3.5 关闭电源，断开仪器各部分连接并整理装箱，结束测定。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

样品中总烃、甲烷和非甲烷总烃浓度的计算结果，均以标准状态下（273.15 K，101.325 kPa）干基样品中的质量浓度表示。

样品中总烃、甲烷的质量浓度，按公式（1）计算：

$$\rho = \frac{16 \times x}{22.4 \times (1 - \varphi_{\text{sw}})} \quad (1)$$

式中： $\rho$ ——标准状态下干基样品中总烃或甲烷的质量浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

16——甲烷、总烃的摩尔质量（均以甲烷计）， $\text{g}/\text{mol}$ ；

$x$ ——样品中甲烷或总烃（均以甲烷计）的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

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

$\varphi_{\text{sw}}$ ——样品中的水分含量（体积分数）。

样品中非甲烷总烃的质量浓度，按公式（2）计算：

$$\rho_{\text{NMHC}} = \frac{12 \times (x_{\text{THC}} - x_{\text{M}})}{22.4 \times (1 - \varphi_{\text{sw}})} \quad (2)$$

式中： $\rho_{\text{NMHC}}$ ——标准状态下干基样品中非甲烷总烃的质量浓度（以碳计）， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

12——碳的摩尔质量， $\text{g}/\text{mol}$ ；

$x_{\text{THC}}$ ——样品中总烃（以甲烷计）的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

$x_{\text{M}}$ ——样品中甲烷的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

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

$\varphi_{\text{sw}}$ ——样品中的水分含量（体积分数）。

注1：单独测甲烷时，其摩尔分数浓度结果也可换算为体积百分数等表达方式。

注2：非甲烷总烃的质量浓度结果也可以甲烷等计，但应注明。

注3：总烃或甲烷的测定结果小于测定下限时，公式（2）中 $x_{\text{THC}}$ 或 $x_{\text{M}}$ 取值为0。

## 10.2 结果表示

计算结果小于 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后1位；计算结果大于等于 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留3位有效数字。非甲烷总烃的质量浓度计算结果应为非负值，计算结果为负值时以0计。

## 11 准确度

### 11.1 精密度

7家实验室对总烃浓度分别为 $29.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $138 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $357 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的标准气体重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为0.11%~0.57%、0.05%~0.27%、0.06%~0.31%；实验室间相对标准偏差分别为1.5%、0.82%、1.4%；重复性限分别为 $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.6 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $1.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $3.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $14 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

7家实验室对总烃平均浓度水平分别约为 $30.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $750 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1000 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的石化和制药行业废气实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为0.47%~3.8%、0.45%~2.5%、3.5%~6.0%。

7家实验室对甲烷浓度分别为 $29.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $138 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $357 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的标准气体重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为0.1%~0.78%、0.09%~0.33%、0.08%~0.37%；实验室间相对标准偏差分别为1.1%、0.77%、1.6%；重复性限分别为 $0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.9 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.9 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $3.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $16 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

7家实验室对甲烷平均浓度水平分别约为 $10.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $130 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $210 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的石化和制药行业废气实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为0.29%~9.2%、1.9%~2.4%、0.19%~2.7%。

## 11.2 正确度

7家实验室对总烃浓度分别为 $29.0\text{ mg/m}^3$ 、 $138\text{ mg/m}^3$ 、 $357\text{ mg/m}^3$ 的标准气体重复测定6次：相对误差分别为 $0\sim 2.4\%$ 、 $0\sim 1.6\%$ 、 $0.02\%\sim 3.1\%$ ；相对误差的最终值为 $1.2\%\pm 1.7\%$ 、 $0.62\%\pm 1.2\%$ 、 $1.5\%\pm 2.8\%$ 。

7家实验室对甲烷浓度分别为 $29.0\text{ mg/m}^3$ 、 $138\text{ mg/m}^3$ 、 $357\text{ mg/m}^3$ 的标准气体重复测定6次：相对误差分别为 $0\sim 2.6\%$ 、 $0.16\%\sim 1.6\%$ 、 $0.02\%\sim 3.1\%$ ；相对误差的最终值为 $1.0\%\pm 1.9\%$ 、 $0.67\%\pm 1.3\%$ 、 $1.5\%\pm 2.9\%$ 。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 仪器使用期间，每半年至少核查1次总烃和甲烷的零点漂移、量程漂移；如仪器长期未使用（超过半年），使用前也应核查总烃和甲烷的零点漂移、量程漂移。核查结果应满足以下要求，否则应及时维护或检修仪器：

- a) 校准量程 $>100\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 时，零点漂移和量程漂移应在 $\pm 5\%$ 以内；
- b) 校准量程 $\leq 100\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 时，零点漂移和量程漂移应在 $\pm 5\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 以内。

12.2 样品测定前后，应核查总烃和甲烷的示值误差、系统偏差，并填写样品测定前后仪器性能核查记录表（参见附录A）。核查结果应满足以下要求，否则样品测定结果无效，应维护或检修仪器：

- a) 标准气体标准值 $>100\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 时，测定相对误差和相对偏差应在 $\pm 5\%$ 以内；
- b) 标准气体标准值 $\leq 100\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 时，测定绝对误差和绝对偏差应在 $\pm 5\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 以内。

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

12.3 样品测定结果与校准量程之间应满足以下要求：

- a) 若总烃、甲烷的测定结果 $\geq 10\text{ }\mu\text{mol/mol}$ ，应在仪器校准量程的 $20\%\sim 100\%$ 之间，否则应重新选择校准量程；
- b) 若总烃、甲烷的测定结果 $< 10\text{ }\mu\text{mol/mol}$ ，应不超过仪器校准量程且仪器校准量程应在 $10\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 左右，否则应重新选择校准量程。

12.4 每年至少用丙烷标准气体（6.2）验证1次催化氧化单元的转化效率，按照HJ 1012中的相关要求检测，结果应不低于 $95\%$ ，否则应更换或补充催化剂。

## 13 注意事项

13.1 仪器应在适当的环境温度、湿度、防爆等条件下使用。

13.2 测定前，应检查采样气路，清洁颗粒物过滤装置，必要时更换滤料。

13.3 采样流量不应低于仪器规定的流量下限。

13.4 现场存在安全隐患时，监测人员应采取防护措施，仪器及操作等应满足现场管理要求。

附录 A  
(资料性附录)

样品测定前后仪器性能核查记录表

测定地点：\_\_\_\_\_

仪器品牌、型号、编号：\_\_\_\_\_

仪器检定/校准有效起止日期：\_\_\_\_\_

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

标准气体名称、生产单位及有效期限：\_\_\_\_\_

测定人员：\_\_\_\_\_ 测定日期：\_\_\_\_\_

表 A.1 示值误差测定结果记录表

标准气体		测定前			测定后		
名称	标准值 $x$	测定值 $x_i$	平均值 $\bar{x}_i$	示值误差	测定值 $x_i$	平均值 $\bar{x}_i$	示值误差
测定模式		<input type="checkbox"/> 系统测定模式		<input type="checkbox"/> 直接测定模式			
示值误差计算公式		<input type="checkbox"/> $(x_i - x) / x \times 100\%$		<input type="checkbox"/> $x_i - x$			

表 A.2 系统偏差测定结果记录表

标准气体		测定前				测定后					
名称	标准值 $x$	测定值				系统偏差	测定值				系统偏差
		$x_1$	$\bar{x}_1$	$x_2$	$\bar{x}_2$		$x_1$	$\bar{x}_1$	$x_2$	$\bar{x}_2$	
系统偏差计算公式		<input type="checkbox"/> $(x_1 - \bar{x}_2) / C.S. \times 100\%$				<input type="checkbox"/> $x_1 - \bar{x}_2$					
注： $x_1$ 为标准气体直接导入分析仪的测定结果； $x_2$ 为标准气体经采样管导入分析仪的测定结果； C.S.为校准量程。											

