

附件 4

环境监测用非甲烷总烃（氮中甲烷） 标准气体比对抽测技术要求

（试行）

目 录

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语及定义	1
4 比对抽测工作流程	1
5 比对计划及调查	2
6 比对抽测实施方案	2
6.1 比对样品清单及样品获取	2
6.2 比对目标及内容	2
6.3 分析方法	2
6.4 样品测试	4
7 结果评价	5
7.1 量值准确性评价 (E_n 值法)	5
7.2 稳定性评价	6
7.3 适用性评价	6
8 比对总结报告	6
9 比对资料归档	7
10 比对结果应用	7
附录 A	8
附录 B	9
附录 C	10

前 言

环境监测用标准物质/标准样品作为关键“量具”广泛应用于仪器设备的校准和期间核查、分析方法的评价、监测人员操作技术水平考核、监测过程中质量控制等工作，是保障环境监测数据准确、可比的重要前提。

现行相关污染排放标准及环境质量标准中多以非甲烷总烃作为控制指标。非甲烷总烃是指除甲烷以外所有碳氢化合物的总称，主要包括烷烃、烯烃、芳香烃和含氧烃等组分。近几年的标准中，将规定测定条件下气相色谱仪的氢火焰离子化检测器（FID）上有响应的除甲烷外其他气态有机化合物的总和定义为非甲烷总烃。实验室大多需要使用甲烷标准气体进行校准系列的制备和标准曲线的绘制，因此甲烷标准气体的量值准确性会直接影响分析数据的准确性和可比性。

本技术要求主要用于指导实验室开展非甲烷总烃（氮中甲烷）标准气体实物的比对，对所测得量值与标准物质证书中认定值的偏差或量值间的等效度进行判定，掌握不同品牌标准物质的质量状况。

本技术要求主要用于指导实验室开展甲烷标准气体实物的比对，对所测得量值与标准物质证书中认定值的偏差或量值间的等效度进行判定，掌握不同品牌标准物质的质量状况。

本技术要求由中国环境监测总站、中国计量科学研究院、河南省郑州生态环境监测中心、生态环境部标准样品研究所、北京市生态环境监测中心共同编制。

本技术要求主要起草单位及人员：王翀、杨婧、吴海、张芳芳、李宁、宋程、王德发、丁萌萌、胡月琪、杨静、王鸿伟、吴晓凤、吕怡兵

本技术要求由中国环境监测总站解释。

环境监测用非甲烷总烃（氮中甲烷）标准气体比对抽测 技术要求（试行）

1 适用范围

本技术要求主要针对非甲烷总烃（氮中甲烷）标准气体的比对抽测方法，以及开展比对抽测应遵循的技术原则和方法，适用于非甲烷总烃（氮中甲烷）标准气体量值比对的组织和实施。其他用于非甲烷总烃监测工作的标准气体、市售校准或质控用工作气体比对抽测的组织和实施可参照本技术要求执行。

2 规范性引用文件

本技术要求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 38677 气体分析 测量过程及结果 校准技术要求
JJF 1001 通用计量术语及定义
JJF 1005 标准物质通用术语和定义
JJF 1117 计量比对
JJF 1117.1 化学量测量比对
JJF 1186 标准物质证书和标签要求
JJF 1854 标准物质计量溯源性的建立、评估与表达计量技术规范
JJF 1960 标准物质质量值比对技术规范
HJ 173-2017 环境标准样品研复制技术规范
HJ 604 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 38 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

3 术语及定义

JJF 1001、JJF 1005 中的相关术语、JJF 1117 中规定的术语“主导实验室”、JJF 1117.1 中规定的“比对等效度”、JJF 1960 中规定的“标准物质质量值比对”、HJ 173 中规定的“环境标准样品”、《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求》中规定的“国家有证环境标准物质/标准样品”“专家实验室”“参考标准”“比对参考值”“标准物质/标准样品的量值比对”适用于本技术要求。

4 比对抽测工作流程

比对抽测流程参考《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求（试行）》，主要比对抽测流程为：制定计划→开展调查→制定方案→样品获取→样品测试→资料审查→报告编写。

5 比对计划及调查

主导实验室按《比对抽测计划》的时间安排，开展标准气体的研制（生产）和使用情况调查，包括但不限于：品牌、量值范围、不确定度、组成和基体、品牌使用比例。主导实验室根据调研情况，确定拟开展量值比对的品牌、量值水平和样品量，以及比对样品的获取与运输方式。比对样品应涵盖全部或大部分品牌，力求全面掌握市售标准气体的质量。

6 比对抽测实施方案

主导实验室参考《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求（试行）》制定《比对抽测实施方案》，方案内容应包括：比对样品清单及样品获取、比对目标及内容、分析方法、样品测试等。

为确保比对抽测实施方案的科学性、严谨性与可实施性，应通过必要的论证。

6.1 比对样品清单及样品获取

比对样品清单及样品获取参考《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求（试行）》4.4 执行。主导实验室自行或委托第三方实验室通过采购或抽借的等方式收集制造商正式对外发售的非甲烷总烃（氮中甲烷）标准气体（包括标准气体证书或使用说明书）作为比对样品，所收集的比对样品应在证书有效期内，为满足样品分析和复核的需求，气瓶压力应在 5 MPa 以上。建议每个品牌收集 2 个不同批次样品。

当专家实验室共同参与比对测试时，主导实验室宜将比对样品统一进行盲样编码后分批分发至专家实验室，主导/专家实验室分析完后互换样品分析，最终使每个比对样品均被全部参与测试的实验室分析。

当需要抽借实验室在用标准气体时，主导实验室应对拟抽借的标准气体的封装状况、保存条件等进行核实，确保其保存条件满足标准气体证书要求。应抽借包装完整未经使用的标准气体（包括证书）作为比对样品。

6.2 比对目标及内容

主导实验室可依据本技术要求开展非甲烷总烃(氮中甲烷)标准气体的量值准确性评价、量值稳定性评价或监测适用性评价。可选择一种或多种评价内容。用于监督、执法等监测工作的标准气体，建议将监测适用性评价中的证书规范性检查作为必选内容。

6.3 分析方法

6.3.1 方法选择

开展非甲烷总烃（氮中甲烷）标准气体量值比对要求分析系统具有较高的稳定性和精密度，并尽可能减少前处理环节，以最大程度降低分析系统引入的测量不确定度。实验室可自

行选择分析方法，也可参考附录 A，在比对前应对选择的分析方法关键性能指标进行验证或确认。

当需要选择专家实验室一同完成比对工作时，还应提前评估专家实验室的能力。测试前，应对主导实验室和专家实验室测试结果进行等效性评估验证。

6.3.2 方法性能

比对前应进行必要的方法性能评估，包括测量系统空白检验、测量系统精密度检验。

6.3.2.1 测量系统空白检验

开展量值比对前，应进行系统空白测试，以氮气代替样品，按照与样品测定相同的步骤进行测定，测试谱图应不出峰。

6.3.2.2 测量系统精密度检验

开展量值比对前，应进行系统稳定性测试，连续 3 天每天通入 3 次参考标准气体，每天 3 次参考标准气体仪器响应值的 RSD 为日内相对标准偏差，3 天 9 次参考标气仪器响应值的 RSD 为日间相对标准偏差，仪器响应值的日内相对标准偏差均应 $\leq 1\%$ ，日间相对标准偏差均应 $< 2\%$ 。

6.3.3 参考标准的选择

量值比对一般选用国家市场监督管理总局批准的国家一级有证标准物质（GBW）或国家环境标准样品（GSB）作为参考标准。为减小测量误差，参考标准的量值水平宜与比对样品的量值水平相近（浓度相差不宜超过 10%），气体容量应满足方法性能评估和样品测试用量需求。

6.3.4 校准方式

选择与比对样品量值水平相近的参考标准，使用单点校准的方式进行定量。按公式（1）计算目标组分的比对参考值。

$$X_{meas} = \frac{A_{meas}}{A_{stan}} \cdot X_{stan} \quad (1)$$

式中：

A_{meas} —比对样品中目标组分的峰面积；

A_{stan} —参考标准气体中目标组分的峰面积；

X_{meas} —比对样品中目标组分的检测浓度值， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

X_{stan} —参考标准气体中目标组分的标称浓度值， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

实验室应对系统的漂移进行监控，当发现漂移对测量结果有影响时，也可采取高频单点校准的方式进行定量。具体如下：

比对测试期间，参考标准与比对样品交替分析，即 S - T - S - T…… - S（S 为参考标准，

T 为比对样品），比对样品各目标组分的比对参考值参照式（1）计算，每个比对样品至少分析 3 次，取平均值进行评价。

$$X_{\text{meas}} = \frac{2 \times X_{\text{stan}} \times A_{\text{meas}}}{A_{\text{stan}} + A'_{\text{stan}}} \quad (2)$$

式中： X_{meas} ——比对样品的比对参考值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

X_{stan} ——参考标准的标称值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

A_{meas} ——比对样品的峰面积；

A_{stan} 、 A'_{stan} ——比对样品相邻两个参考标准的峰面积。

6.3.5 测量结果等效性评估

当需要选择专家实验室一同完成比对工作时，等效性评价可参照下列方法执行：

在开展比对测试前，实验室对各自使用的参考标准进行等效性评估。实验室可以使用自行研制的标准气体作为各自的比对参考标准开展等效性评估，也可以使用同一制造商研制的两个标准气体作为各自的比对参考标准开展等效性评估。参照 JJF 1117.1 和 JJF 1854，当 $|D| \leq ku(D)$ （即 $|D|/ku(D) \leq 1$ ， $k=2$ ）时，可认为实验室的参考标准量值一致，可各自开展量值比对工作。评估过程详见附录 B。

6.4 样品测试

6.4.1 比对样品测试

实验室按照 6.3 分析方法要求对全部比对样品进行分析。实验室收到比对样品后，随机排列样品分析顺序，并以参考标准高频单点校准方式按照式（1）计算得出比对样品各组分的比对参考值，并按要求填报测试结果。

6.4.2 比对参考值不确定度评估

比对参考值按式（3）~（4）评价不确定度。

$$u(X_{\text{meas}}) = X_{\text{meas}} \times \sqrt{u_{\text{rel}}^2(X_{\text{stan}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{meas}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{stan}})} \quad (3)$$

式中： X_{meas} ——比对样品的比对参考值， $\mu\text{mol/mol}$ ，参照式（1）计算；

$u(X_{\text{meas}})$ ——比对样品比对参考值的标准不确定度， $\mu\text{mol/mol}$ ，由测试系统精密度引入的测量不确定度与参考标准不确定度进行合成；

$u_{\text{rel}}(X_{\text{stan}})$ ——参考标准认定值的相对标准不确定度（参照证书）；

$u_{\text{rel}}(A_{\text{meas}})$ ——测量比对样品峰面积的相对标准不确定度， n 次测量结果平均值的相对标准不确定度可由测量重复性相对标准偏差 $s / (\sqrt{n} \times \bar{A}_{\text{meas}})$ 计算；

$u_{\text{rel}}(A_{\text{stan}})$ ——测量参考标准峰面积的相对标准不确定度， n 次测量结果平均值的相

对标准不确定度可由测量重复性相对标准偏差 $s / (\sqrt{n} \times \bar{A}_{\text{stan}})$ 计算。

$$U(X_{\text{meas}}) = k \times u(X_{\text{meas}}) \quad (4)$$

式中： $U(X_{\text{meas}})$ ——比对样品比对参考值的扩展不确定度， $\mu\text{mol/mol}$ ；

k ——包含因子，在 95% 包含概率下， $k = 2$ ；

$u(X_{\text{meas}})$ ——比对样品比对参考值的标准不确定度， $\mu\text{mol/mol}$ ，参照公式 (3) 计算。

6.4.3 质量保证与质量控制

比对过程中，实验室应有适当的质量保证与质量控制措施，保证分析数据的准确性，包括但不限于：

(1) 如果比对样品在运输过程中经历了低温，抵达实验室后应在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上环境放置 24 h 后再进行测定。

(2) 测试前，若仪器和配套设施进行过复杂样品分析，应对进样系统、减压阀和连接管路进行氮气吹扫，若分析系统有残留，应通过提高柱温等方式去除并通入高纯氮气确认。

(3) 测试过程中，随机排列进样顺序，每个比对样品至少测定 3 次，每次测得的测量值相对标准偏差均应 $\leq 1\%$ ，否则应增加测量次数，直至连续 3 次测量值的相对标准偏差满足要求。取符合要求的 3 次测定结果的平均值作为比对样品的比对参考值。

(4) 检查助燃空气净化器，确保其性能符合要求。

(5) 尽可能选用低残留和死体积小的气体减压阀。

(6) 测试过程中，每完成一个比对样品分析后应进行空白测试，确保无残留影响。

7 结果评价

7.1 量值准确性评价 (E_n 值法)

比对完成后，实验室将比对样品的比对参考值和比对参考值的不确定度评估汇总提交主导实验室，主导实验室解码后统计测试结果，并根据实验室上报的结果，按式 (5) 计算每个比对样品的 E_n 值。若比对样品测得的 $|E_n|$ 大于 1，则判定该比对样品量值偏离标称值，可能存在定值准确性不足的问题。

若由两家实验室同时进行测试，则两家实验室对同一比对样品测得的 $|E_n|$ 均大于 1，则判定该比对样品量值偏离标称值，可能存在定值准确性不足的问题。若两家实验室对同一比对样品的 E_n 值评价结果不一致，可进行交叉复测，或由权威专家组研究判定。

E_n 值计算公式如下：

$$E_n = \frac{X_{\text{rm}} - X_{\text{meas}}}{\sqrt{U^2(X_{\text{rm}}) + U^2(X_{\text{meas}})}} \quad (5)$$

式中： E_n —— E_n 比率，也叫 E_n 值；

X_{rm} ——比对样品的标称值（参照证书）， $\mu\text{mol/mol}$ ；

X_{meas} ——比对样品的比对参考值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$U(X_{rm})$ ——比对样品标称值的扩展不确定度（参照证书）， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$U(X_{meas})$ ——比对样品比对参考值的扩展不确定度，参照公式(3)计算， $\mu\text{mol/mol}$ 。

7.2 稳定性评价

甲烷化学性质较为稳定，主导实验室可根据实际情况判断是否进行稳定性核查。

如果进行稳定性核查，主导实验室可根据该比对样品声称的有效期选择与稳定性核查与首次测量的时间间隔，若参比实验室声称其比对样品的有效期为一年，该时间间隔可以选择六个月及以上；若参比实验室声称其比对样品的有效期为半年，则该时间间隔可以选择三个月及以上。

通过对前后两次测量所获得参考值与该比对样品证书上声称的特性量值分别进行 E_n 值评价。当两次 E_n 值评价结果都为满意时，说明该比对样品的实际稳定性与其声称的有效期内的稳定性是相符的，否则说明该比对样品量值不稳定的风险较大。

7.3 适用性评价

主导实验室可参考以下方法对比对样品的监测工作适用性进行评价。

(1) 标称值不确定度的适用性评价

标准气体标称值的不确定度应满足环境监测标准方法中加标回收率、质控样测定结果相对误差、标准浓度点的最大允许误差等要求。

(2) 干扰组分影响评价

主导实验室可根据比对样品的组成性质，对可能存在的干扰组分进行预估，并采用稳健可靠的分析测量方法对干扰组分进行定量测量。

(3) 证书规范性评价

主导实验室可依据 JJF 1186 和 GB/T 15000.4 对比对样品的证书进行形式检查，评估其规范性。用于监督、执法等监测工作的标准气体，为保证监测结果的计量学溯源性，建议在“国家标准物质资源共享平台（网址：<https://www.ncrm.org.cn/>）”或“全国标准信息公共服务平台（网址：<https://std.samr.gov.cn/gsm/query>）”分别检查标准物质或标准样品的编号与生产研制单位是否一致，并对照其取证范围、有效期等信息是否真实、准确。

8 比对总结报告

主导实验室负责起草比对总结报告。具体内容可参照 JJF 1960 中的“7.7 比对总结报告的起草”编写。如果在比对测试期间还进行了稳定性核查、适用性核查，则相关内容也应该写入比对总结报告中。

比对报告正式上报和发布前，所有比对数据、图标及相关技术资料应保密，并使用代码替代生产厂商信息。比对总结报告应通过必要的论证与审定。

由于预算、人力成本、时间成本等的限制，一次比对抽测无法从任何一家制造商处取得足够多的样品来对各制造商标气准确性形成严格的统计意义上的评估，因此比对总结报告应注明“所提供的数据仅代表被抽测比对样品的质量水平”。

9 比对资料归档

比对过程中产生的技术资料应归档保存。包括：前期调研结果、比对样品采购或收发记录、比对样品所附证书、预评估实验原始记录、分析方法参数、比对方案、比对实验原始记录、测量不确定度评估、比对总结报告等。

10 比对结果应用

主导实验室可依据比对抽测评价结果管理实验室已有的标气，或参考其选择可靠的制造商作为合格供应商；也可将比对抽测评价结果推送相关应用部门，为其选择可靠的制造商作为合格供应商提供参考；也可将调查和评价结果推动相关管理部门，为行业标气的研制、监管提供参考。

附录 A
(资料性附录)
参考分析方法

A.1 仪器与设备

A.1.1 气相色谱仪

具有氢火焰离子化检测器。

A.1.2 色谱柱

填充柱: 甲烷柱, 不锈钢或硬质玻璃材质, 2 m×4 mm, 内部填充粒径 180~250 μm (80~30 目) 的 GDX-502 或 GDX-104 担体; 总烃柱, 不锈钢或硬质玻璃材质, 2 m×4 mm, 内部填充粒径 180~250 μm (80~30 目) 的硅烷化玻璃微珠。

毛细管柱: 甲烷柱, 30 m×0.53 mm×25 μm 多孔层开口管分子筛柱或其他等效毛细管柱; 总烃柱, 30 m×0.53 mm 脱活毛细管空柱。

A.1.3 进样器

带 1 ml 定量环的进样阀。

A.1.4 气体导管

不锈钢或聚四氟乙烯材质。

A.2 参考色谱条件

进样量: 1 ml。

进样口温度: 100 °C。

柱温: 80 °C。

检测器温度: 200 °C。

载气: 氮气, 填充柱流量 15~25 ml/min, 毛细管柱流量 8~10 ml/min。

燃烧气: 氢气, 流量约 30 ml/min。

助燃气: 净化空气, 流量约 300 ml/min。

附录 B
(资料性附录)
实验室测量结果等效性评估

主导实验室通过将各实验室的参考标准按照比对样品相同的步骤进行测试得到测定值，同时评估实验室测试方法的不确定度，当拟开展等效性评估的参考标准量值相近时，按下式评定实验室测试结果的等效性。

$$u(D) = \sqrt{u(X_{\text{meas}})^2 + u(X_{\text{rm}})^2} \quad \text{B.1}$$

$$u(X_{\text{meas}}) = X_{\text{meas}} \times \sqrt{u_{\text{rel}}^2(X_{\text{stan}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{meas}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{stan}})} \quad \text{B.2}$$

$$D = X_{\text{rm}} - X_{\text{meas}} \quad \text{B.3}$$

式中： X_{meas} ——比对样品（对方实验室参考标准）的测定值， $\mu\text{mol/mol}$ ，参照公式（1）计算；

X_{rm} ——比对样品（对方实验室参考标准）的认定值（参照证书）， $\mu\text{mol/mol}$ ；

X_{stan} ——参考标准的认定值（参照证书）， $\mu\text{mol/mol}$ ；

A_{meas} ——比对样品（对方实验室参考标准）的响应值；

A_{stan} ——参考标准的响应值。

D ——比对样品（对方实验室参考标准）认定值与测定值的偏差；

u ——认定值、测定值的标准不确定度。 n 次测量结果平均值的标准不确定度可由测量重复性标准偏差 s/\sqrt{n} 计算， n 一般不少于 6 次。

u_{rel} ——认定值、测定值的相对标准不确定度。 n 次测量结果平均值的相对标准不确定度可由测量重复性相对标准偏差 $s/(\sqrt{n} \times \bar{X})$ 计算， n 一般不少于 6 次。

附录 C
(资料性附录)
相关记录表格示例

表 C.1 测试系统精密度测试结果

实验室:

标准气体 编号	标准气体 基本信息	第 1 天 RSD%	第 2 天 RSD%	第 3 天 RSD%	3 天 RSD%

表 C.2 实验室测量结果等效性数据

实验室:

标准气体 编号	标准气体 基本信息	X_{meas} ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(X_{\text{meas}})$ ($\mu\text{mol/mol}$)	X_{rm} ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(X_{\text{rm}})$ ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(D)$ ($\mu\text{mol/mol}$)	$ D / ku(D)$ ($k=2$)

表 C.3 实验室比对样品测试结果表

实验室:

标准气体 编号	标准气体 基本信息	X_{meas} ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(X_{\text{meas}})$ ($\mu\text{mol/mol}$)	X_{rm} ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(X_{\text{rm}})$ ($\mu\text{mol/mol}$)	E_n