

GC 法测定固定污染源废气及环境空气中的非甲烷总烃

GC-166

摘要：本文建立了气相色谱仪检测固定污染源废气及环境空气中非甲烷总烃（NMHC）的分析方法，分析结果表明：在此分析条件下。参考标准 HJ 38-2017 及 HJ 604-2017，在 0.5~16 $\mu\text{mol/mol}$ 及 25-400 $\mu\text{mol/mol}$ 两个线性范围内，总烃及甲烷组分的线性回归系数 R 均大于 0.999。总烃及甲烷的方法检出限分别为 0.007 及 0.031 mgC/m^3 ，标准对检出限要求均为 0.060 mgC/m^3 ，满足标准要求。取用浓度 16 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体重复 6 次测试得到总烃及甲烷的 RSD 都小于 0.5%。

关键词：气相色谱仪 固定污染源 环境空气 非甲烷总烃

非甲烷总烃 (Non Methane Total Hydrocarbon, NMHC) 指在气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的除了甲烷以外的气态有机化合物的总和。主要包括烷烃，烯烃，芳香烃和含氧烃等组分。

非甲烷总烃主要产生于煤炭燃烧、石油燃烧、汽油燃烧、溶剂蒸发、焚烧垃圾、废物提炼等。故这些行业的排放均被相关标准所限值，并根据要求建立非甲烷总烃监测机制，用以控制及改善非甲烷总烃的排放。非甲烷总烃的监测可以说是治理与改善的基础。降低非甲烷总烃的排放不仅可以降低对人体的直接危

害，而且可以大量减少化学烟雾污染的生成。所以对非甲烷总烃的监测相当重要，对环境空气质量的持续改善起到着重要的意义。

本文参考《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）及《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），建立了污染源及环境空气中非甲烷总烃的气相色谱分析方法，分离良好，分析时间短，满足标准的要求。

■ 实验部分

1.1 仪器及前处理耗材

气相色谱仪：Nexis GC-2030

阀箱：自动十通阀进样器（总烃路惰化）+ 1.0 mL 定量环

气袋：Tedlar 气体采样袋

1.2 分析条件

色谱柱 1（甲烷柱）：GDX-104 60/80 mesh
3.0m × 3.2mm × 2.1mm)

色谱柱 2（总烃柱）：Restrict tube 1.0m x 2mm

柱温程序：80°C (2 min)

进样方式：十通阀进样

进样量：1 ml

检测器温度：220°C

氢气流量：30 mL/min

空气流量：400 mL/min

尾吹流量：24 mL/min

1.3 样品前处理

在采集固定污染源样品时，确认采样位置与采样点。开启加热采样管电源后通过烟道预留采样点伸入烟道，采样时全程保持采样管温度 120°C 左右，气袋用真空采样箱采集，使用样品气清洗至少 3 次后再进行实际样品采集，结束后把气袋放入避光的保存箱后，24 小时内完成样品测试。采集环境空气时则无需高温采样管，直接在计划采样点位使用真空采样箱采集样品即可，同样需要样品气预先清洗采样气袋，其他步骤一致。

回实验室将气袋连接阀箱，挤压气袋使样品气充满阀箱定量环，随后立即启动设备进行测试。

■ 结果讨论

2.1 标准气体色谱图

使用 100ml 玻璃注射器，通过标气钢瓶减压阀移取一定体积的标准气体，后将注射器和阀箱进样口连接，推动注射器杆，进样测试后得到的总烃及甲烷的色谱图见图 1，相关化合物信息见表 1。

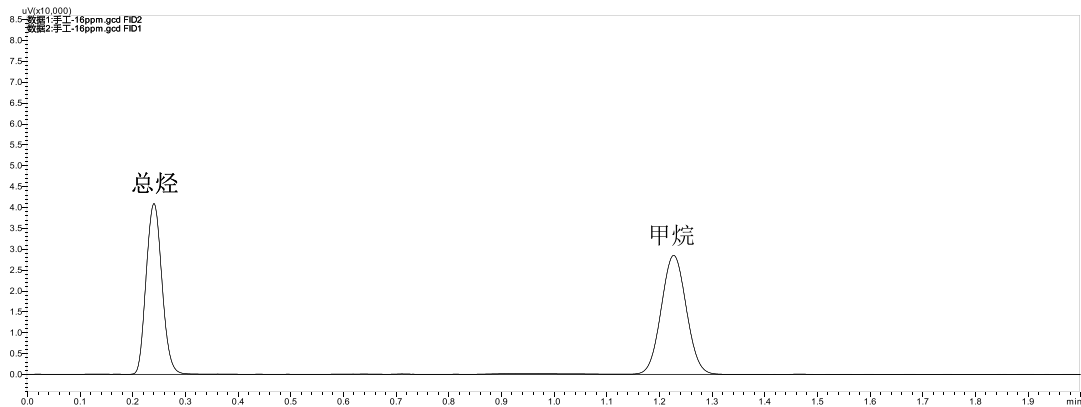


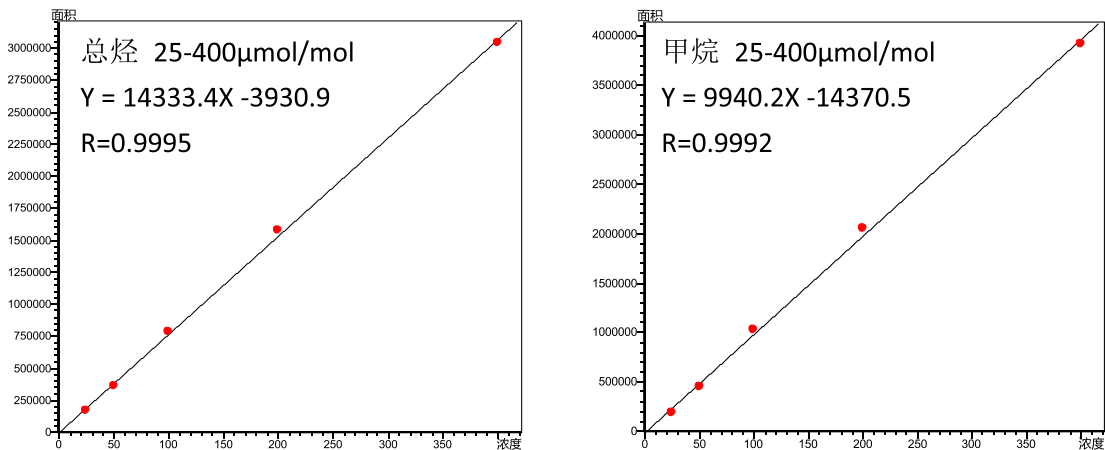
图 1 总烃及甲烷色谱图 (16 $\mu\text{mol/mol}$)

表 1 氯苯类化合物信息

No.	组分名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	总烃	total hydrocarbon	/	0.240
2	甲烷	methane	74-82-8	1.228

2.2 标准曲线与检出限

以 100 ml 玻璃注射器（预先放入硬质聚四氟乙烯薄片，摇晃时可以更好的混匀标气），按 1: 1 的体积比，使用高纯 N_2 作为稀释气，将甲烷标准气逐级稀释，配置成高摩尔分数和低摩尔分数两个不同范围的标准曲线。其中高摩尔分数曲线包括：25、50、100、200 和 400 $\mu\text{mol/mol}$ 。低摩尔分数标准曲线包括：0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 和 16 $\mu\text{mol/mol}$ 。以总烃和甲烷的摩尔分数为横坐标，对应峰面积为纵坐标绘制的标准曲线见图 2。以 0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度标气在 3 倍信噪比条件下计算检出限，结果展示在下表 2 中。



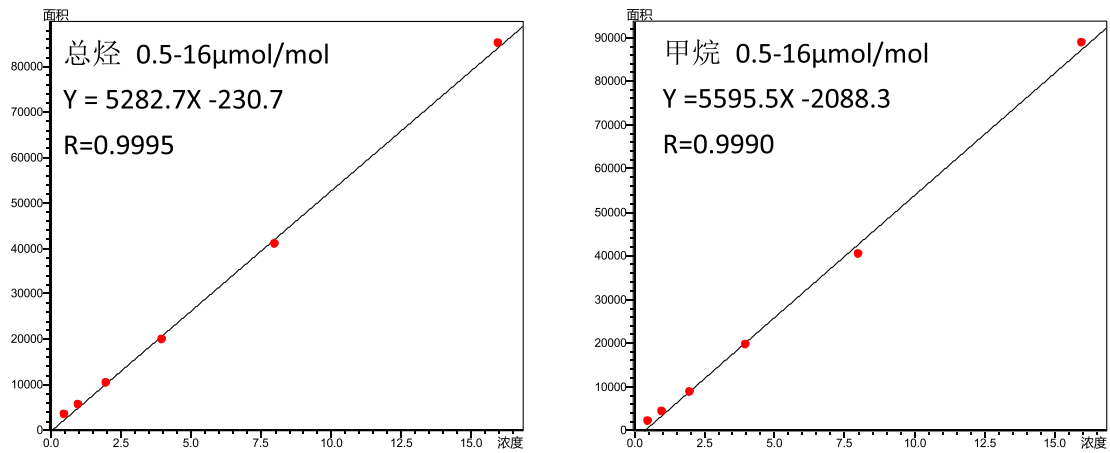


图 2 总烃及甲烷 高、低浓度标准曲线

表 2 总烃及甲烷的线性相关系数和仪器检出限 (mgC/m³)

No.	组分名称	相关系数 r (高浓度)	相关系数 r (低浓度)	检出限
1	总烃	0.9995	0.9995	0.007
2	甲烷	0.9992	0.9990	0.030

2.3 重复性结果

取用浓度 16 μmol/mol 的标准气体重复 6 次测试得到总烃及甲烷的响应面积，考察仪器重复性，具体结果见表 3。

表 3 重复性结果

No.	组分名称	峰面积						RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	总烃	89139	89081	89155	89346	88853	89061	0.180
2	甲烷	100736	101200	100928	100644	100669	100727	0.210

2.4 实际样品测试

对某排污单位固定污染源排放点原气及厂界下风向在不同时间段分别进行 2 次现场样气采集后，上机测试非甲烷总烃数据，得到的具体测试结果见表 4。

表 4 实际样品测试结果

No.	组分名称	结果浓度 (mgC/m ³)			
		废气 1	废气 2	环境气 1	环境气 2
1	总烃	143.35	420.01	2.391	2.342
2	甲烷	0.785	0.778	1.124	1.162
3	非甲烷总烃	142.57	419.23	1.267	1.180

■ 结论

本文建立了气相色谱仪检测固定污染源废气及环境空气中非甲烷总烃（NMHC）的分析方法。结果表明：在此仪器分析条件下。参考标准 HJ 38-2017 及 HJ 604-2017，在 0.5~16 $\mu\text{mol/mol}$ 及 25-400 $\mu\text{mol/mol}$ 两个不同的浓度范围内，总烃及甲烷组分的线性回归系数 R 均大于 0.999。以 3 倍信噪比计算得到总烃及甲烷的方法检出限分别为 0.007 及 0.031 mgC/m^3 ，满足标准要求。取用 16 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体重复 6 次测试得到总烃及甲烷的 RSD 都小于 0.5%。该方法分析速度快、精密度良好，可用于非甲烷总烃的测试分析。

岛津应用云

