

国家环境保护总局标准

固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法

HJ/T 38—1999

Stationary source emission—Determination of nonmethane
hydrocarbons—Gas chromatography

1 适用范围

- 1.1 本标准适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的非甲烷总烃(NMHC)测定。
- 1.2 NMHC的检出限为 4×10^{-2} ng。当色谱进样量为1.0 ml时,方法的检出浓度为 4×10^{-2} mg/m³,方法的定量测定浓度范围为0.12~32 mg/m³。

2 定义

非甲烷总烃(NMHC):指除甲烷以外的碳氢化合物(其中主要是C₂~C₈)的总称。在本标准规定的条件下所测得的NMHC,是于气相色谱氢火焰离子化检测器有明显响应的除甲烷外碳氢化合物总量,以碳计。

3 方法原理

用双柱双氢火焰离子化检测器气相色谱仪,注射器直接进样,分别测定样品中的总烃和甲烷含量,以两者之差得非甲烷总烃含量。同时以除烃空气求氧的空白值,以扣除总烃色谱峰中的氧峰干扰。

4 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

GB/T 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

5 试剂和材料

除非另有说明,分析中均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

5.1 硅胶。

5.2 5A分子筛。

5.3 活性炭:15#。

用6 mol/L盐酸溶液(5.6)浸渍12 h后,用水洗至中性,在105℃烘干备用。

5.4 盐酸: $\rho=1.19$ g/ml。

5.5 磷酸: $\rho=1.71$ g/ml。

5.6 盐酸溶液:1+1。

5.7 磷酸溶液: $c(\text{H}_3\text{PO}_4)=3.3$ mol/L。

用量筒量取 $\rho=1.75$ g/ml磷酸(5.5)38 ml,缓慢倒入水中,再用水稀释到100 ml。

国家环境保护总局 1999-08-18 批准

2000-01-01 实施

- 5.8 氢气:经 5A 分子筛(5.2)、活性炭(5.3)和硅胶(5.1)净化处理。
 5.9 空气:经 5A 分子筛(5.2)、活性炭(5.3)和硅胶(5.1)净化处理。
 5.10 氮气:体积分数为 99.5%,经 5A 分子筛(5.2)、活性炭(5.3)和硅胶(5.1)净化处理。
 5.11 四氧化三钴:6~10 目。
 5.12 钯 6201 催化剂:60~80 目。

取一定量的氯化钯(PdCl_2),在酸性条件下用水溶解,溶液量要能浸没 10 g(60~80 目)6201 担体。放置 24 h,在轻微搅拌下蒸干,然后装入 U 型管置于加热炉中,在 100℃下通入空气(5.9)30 min,再升温至 500℃灼烧 4 h,然后将温度降至 400℃用氮气(5.10)置换 10 min,再通入氢气(5.8)9 h,再用氮气(5.10)置换 10 min 即可得钯 6201 催化剂,(参见 GB/T 15263—1994)。

- 5.13 甲烷标准气:浓度按需要而定。
 5.14 丙烷标准气:浓度按需要而定。
 5.15 除烃空气

借助于四氧化三钴(5.11)或钯 6201(5.12)的催化作用,除去空气中的烃类物质。详见本标准附录 A。

- 5.16 高纯氮:体积分数为 99.99%。
 5.17 甲烷和丙烷混合标准气:浓度按需要而定。

100 ml 玻璃注射器(预先放入聚四氟乙烯小片),先用高纯氮(5.16)或除烃空气(5.15)抽洗三次,然后抽取至所需体积,再用 10 ml 玻璃注射器(或其他体积)准确地将一定量的标准气(5.13)(5.14)注入 100 ml 玻璃注射器内,校核总体积,摇匀,并分别计算总烃和甲烷烃的浓度(参见《空气和废气监测分析方法》(1990)p42)。

混合标准气的浓度计算方法(例):

$21 \mu\text{mol/mol}(\text{CH}_4/\text{N}_2)$ 甲烷标准气换算为以碳计的甲烷浓度 $= 21 \times 12.0 / 22.4 = 11.3 \text{ mg/m}^3$;

$20 \mu\text{mol/mol}(\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2)$ 丙烷标准气换算为以碳计的非甲烷浓度 $= 20 \times (12.0 \times 3) / 22.4 = 32.1 \text{ mg/m}^3$;

该混合标准气的总烃浓度(以碳计) $= 11.3 + 32.1 = 43.4 \text{ mg/m}^3$ 。

6 仪器

- 6.1 气相色谱仪:附氢火焰离子化检测器。
 6.2 色谱柱
 6.2.1 甲烷柱:长 3 m,内径 3 mm 的不锈钢柱,管内填充 GDX-104 高分子多孔微球载体 60~80 目。
 6.2.2 总烃柱:装硅烷化玻璃微珠或不装任何填料(空柱),长 1 m,内径 3 mm 的不锈钢柱。
 6.3 色谱柱的填充和老化方法:见附录 B。
 6.4 注射器:全玻璃制 1 ml、5 ml、20 ml、50 ml、100 ml 若干个。
 6.5 玻璃真空采样瓶:1 L。
 6.6 铝箔复合气体采样袋:3~5 L。
 6.7 采样系统

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3 配置采样装置。

6.7.1 采样管

用不锈钢、硬质玻璃或氟树脂材质,具有适当尺寸的管料。

6.7.2 流量计量装置

见 GB/T 16157—1996 中 9.3.6。

6.7.3 抽气泵

见 GB/T 16157—1996 中 9.3.7。

6.7.4 连接管

聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

6.7.5 无碱玻璃棉

7 样品采集和保存

7.1 采样容器的洗涤

真空采样瓶(6.5)或注射器(6.4)使用前必须用 3.3 mol/L 磷酸溶液(5.7)洗涤,然后用水漂洗干净,干燥后用氮气置换。

7.2 有组织排放监测采样

按 GB/T 16157—1996 中 9.3 图 29(真空瓶采样)或图 30(注射器采样)连接采样装置,并按 GB/T 16157—1996 中 9.4 有关部分操作采集样品。若排气中具有固体颗粒物,应在采样管头部塞适量玻璃棉(6.7.5)过滤。采样完毕后,将真空瓶活塞关闭,或将注射器用衬有聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶帽密封,带回实验室。

有组织排气的采样位置和采样点按 GB/T 16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 规定执行。

在采样前,将 2~3 片聚四氟乙烯薄片放入真空瓶或注射器中,真空瓶应事先排出瓶内气体,使真空度达 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ kPa。注射器在采样前用样品气反复抽洗 3 次。

7.3 无组织排放监测采样

按 GB 16297—1996 附录 C 的规定,确定无组织排放监控点的位置,或按其他特定要求确定采样点的位置。真空瓶、注射器按 7.2 作好准备,于现场直接采样。若采用铝箔复合气袋采样,亦应在采样前用样品气反复置换 3 次。采样结束后,密封采样容器,避光带回实验室。

7.4 样品保存

采集好的样品应避光保存尽快分析,一般放置时间不超过 12 h。

8 分析步骤

8.1 色谱条件

8.1.1 进样器温度:100~110℃;

8.1.2 层析室温度:70~80℃;

8.1.3 检测器温度:100~110℃;

8.1.4 氢气(5.8)流量 25 ml/min;空气(5.9)流量 400 ml/min。根据仪器的具体情况可作适当调整。

载气(N₂)(5.10)流量,甲烷柱约为 20 ml/min;总烃柱为 40~50 ml/min。根据色谱柱的阻力调节柱前压。

8.1.5 进样量:1 ml。

8.2 校准曲线绘制

8.2.1 标准系列的制备:用混合标准气(5.15)稀释,配制 5 个浓度的标准气,形成标准系列。

8.2.2 标准系列的测定

在本标准规定的色谱条件(8.1)下,准确抽取 1.0 ml 标准系列(8.2.1)的气体样品(由低浓度到高密度),分别在总烃柱和甲烷柱中进样,每个浓度重复 3 次,取峰高的平均值。

8.2.3 校准曲线绘制

以总烃含量(mg/m³)为横坐标(X轴),以相对应的平均峰高为纵坐标(Y轴),绘制总烃的校准曲线。

同样以甲烷含量(mg/m³)为横坐标(X轴),以相对应的平均峰高为纵坐标(Y轴),绘制甲烷的校准曲线。

并分别计算总烃及甲烷的校准曲线线性回归方程。

8.3 样品测定

按标准系列测定相同条件和步骤直接进样分析(如果样品浓度大于检测上限,应按(5.17)的方法作适当稀释),测定其峰高值。

8.4 氧峰测定

样品气体中含有氧气。由甲烷柱得到的色谱图中,氧峰已与甲烷峰分开(由于氧在氢火焰检测器中的响应值小,所以在实际得到的色谱图中不一定能看清氧峰)。但由总烃柱得到的总烃峰中包含氧峰,应予扣除。

与样品测定相同的条件,于总烃柱进除烃空气(5.15)样,测得氧峰的峰高度。

9 计算和结果表示

9.1 定性分析

根据标准样品色谱峰的保留时间定性,参见分别由总烃柱和甲烷柱所得的标准色谱图。

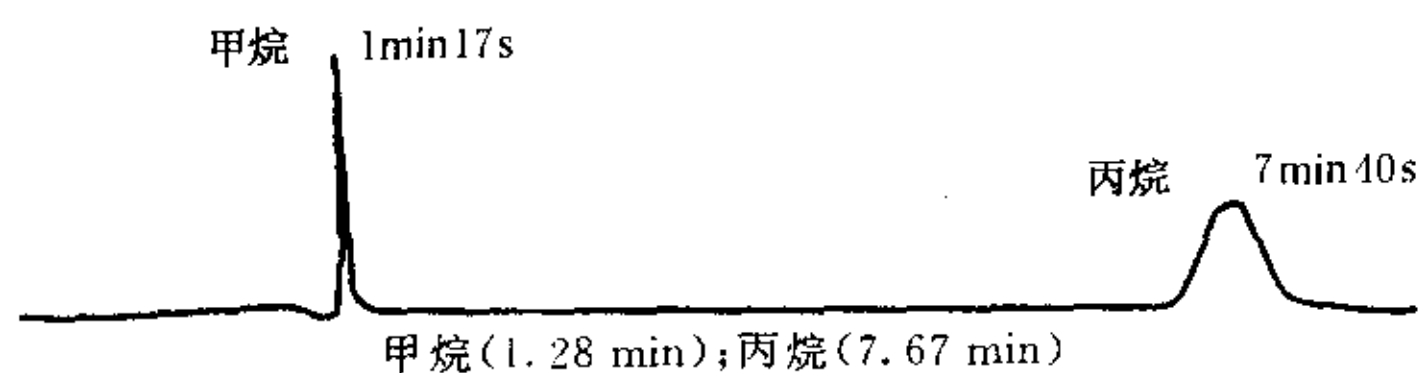


图1 甲烷柱混合标准气色谱图



图2 总烃柱混合标准气色谱图(0.32 min)



图3 总烃柱除烃空气色谱图(0.32 min)

9.2 定量分析

9.2.1 校准曲线法

样品中甲烷浓度和总烃浓度,可分别由被测组份的峰高 $h_{\text{样}}$ 直接从校准曲线上查出,或根据回归方程计算得到。

$$c_{\text{样}} = K \times c_{\text{稀}}$$

$$c_{\text{稀}} = (h_{\text{样}} - a)/b$$

式中: $h_{\text{样}}$ ——被测样品中的甲烷或总烃色谱峰高(或峰面积),mm;

$c_{\text{稀}}$ ——被测样品中(稀释后)的甲烷或总烃浓度(以碳计),mg/m³;

$c_{\text{样}}$ ——样品中(稀释前)的甲烷或总烃浓度(以碳计),mg/m³;

a ——回归方程中的截距;

b ——回归方程中的斜率;

K ——样品的稀释倍数。

样品中非甲烷总烃的浓度按下式计算:

$$c_{\text{NMHC}} = c_{\text{TC}} - c_{\text{CH}_4}$$

式中： c_{NMHC} ——样品中非甲烷总烃浓度(以碳计)， mg/m^3 ；

c_{TC} ——样品中总烃浓度(以碳计)， mg/m^3 ；

c_{CH_4} ——样品中甲烷浓度(以碳计)， mg/m^3 。

在采用校准曲线法进行定量分析时，每次开机测定样品之前，均要绘制校准曲线，然后每测定 5~10 个样品(根据仪器的稳定情况而定)插入校准曲线中任一浓度适当的标准样，其测值与原测值比较，变化应不大于 5%，否则应重新绘制校准曲线。

9.2.2 单点比较法

用单点比较法进行定量分析时，应具备如下条件：

标准气浓度的响应值应与被测样品的响应值接近；

标准气与样品气同时进行分析，进样体积相同；

一个样品两次进样，其测定值相对偏差小于 5%。进行计算时，采用两次测值的平均值。

甲烷按下式计算：

$$c_{\text{CH}_4} = K \times (h_{\text{CH}_4} \times c_{\text{CH}_4}^0) / h_{\text{CH}_4}^0$$

式中： c_{CH_4} ——样品中的甲烷浓度(以碳计)， mg/m^3 ；

h_{CH_4} ——样品中的甲烷色谱峰高(或峰面积)， mm ；

$c_{\text{CH}_4}^0$ ——标准气中的甲烷浓度(以碳计)， mg/m^3 ；

$h_{\text{CH}_4}^0$ ——标准气中的甲烷色谱峰高(或峰面积)， mm ；

K ——样品气的稀释倍数。

总烃按下式计算：

$$c_{\text{TC}} = c_{\text{TC}}^0 \times (h_{\text{TC}} - h_0) / h_{\text{TC}}^0$$

式中： c_{TC} ——样品中的总烃浓度(以碳计)， mg/m^3 ；

c_{TC}^0 ——标准气中的总烃浓度(以碳计)， mg/m^3 ；

h_{TC} ——样品中的总烃色谱峰高(或峰面积)， mm ；

h_0 ——除烃净化空气峰高(或峰面积)， mm ；

h_{TC}^0 ——标准气中的总烃色谱峰高(或峰面积)， mm ；

样品中非甲烷总烃的计算方法同 9.2.1。

9.3 NMHC 有组织排放的“排放浓度”计算

9.3.1 注射器或采样瓶干采气体积计算

按 GB/T 16157—1996 中 10.3 或 10.4 将室温下采气体积换算为标准状态下干采气体积，并以此校正由 9.2.1 和 9.2.2 计算的实测浓度。

9.3.2 NMHC 有组织排放的“排放浓度”计算

按 GB/T 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算 NMHC 的“排放浓度”。

9.4 NMHC 有组织排放的“排放速率(kg/h)”计算

按 GB/T 16157—1996 中 11.4 计算 NMHC 的“排放速率”。

9.5 NMHC 的“无组织排放监控浓度值”计算

9.5.1 按下式计算某一个无组织排放监控点的 NMHC 平均浓度：

$$\bar{c}_{\text{NMHC}} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

式中： $\bar{c}_{\text{NMHC}}$ ——一个无组织排放监控点的 NMHC 平均浓度；

c_i ——一个样品的 NMHC 浓度(经标、干采气体积校正)；

n ——一个无组织排放监控点采集的样品数目。

9.5.2 “无组织排放监控浓度值”的计算：

按 GB 16297—1996 附录 C 中 C2.3 计 NMHC 的“无组织排放监控浓度值”。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

五个实验室分别测定非甲烷总烃浓度为 0.88 mg/m^3 的混合标准气体样品,得到方法的精密度数据为:测定的重复性标准偏差 0.064 mg/m^3 ,重复性相对标准偏差 7.3% ,重复性 0.18 mg/m^3 ;测定的再现性标准偏差 0.069 mg/m^3 ,再现性相对标准偏差 7.9% ,测定的再现性 0.19 mg/m^3 。五个实验室分别采集和测定多种实际样品的室内相对标准偏差在 $0.7\% \sim 9.0\%$ 的范围内。

10.2 准确度

五个实验室分别测定非甲烷总烃浓度为 0.88 mg/m^3 的标准气样品,测定结果的总平均值为 0.89 mg/m^3 ,同标准值的相对误差为 1.2% ,五个实验室的测定均值与标准值的相对误差在 $3.4\% \sim 9.2\%$ 的范围内。测定若干实际样品的加标回收率在 $89.6\% \sim 113\%$ 范围内。

11 说明

11.1 测定时的环境温度宜保持在 20°C 以上,并尽量使环境温度保持恒定。

11.2 在分析过程中,保证不泄漏是关键,因而对真空瓶、注射器和气袋的密封性要作严格检查。

11.3 在分析过程中,若使用的标准气系用高纯氮气配制,而样品气用除烃空气稀释,则由总烃柱所得的总烃峰值(峰高或峰面积),应扣除相同条件下测得的除烃空气氧气峰值(峰高或峰面积);若使用的标准气和样品气均用净化空气配制,则不需要再考虑扣除氧峰的干扰问题。

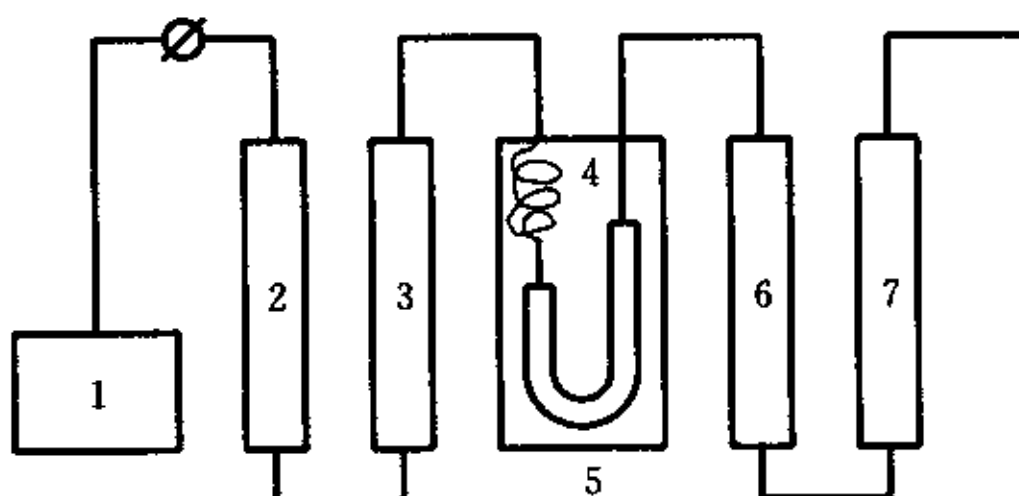
11.4 标准气可用高纯氮气或除烃空气稀释配制,但对于同一个分析步骤中的标准系列,不能既用高纯氮气,又用除烃空气稀释配制。样品气一般都以空气为基体,故不宜再用高纯氮气进行稀释。

附录 A
(标准的附录)
除烃空气的制备

A1 采用下列两种形式的净化装置制备除烃空气,均可得到良好的效果。

A1.1 钯-6201 催化除烃装置

如图 A1 所示。高温炉内的 U 型管为内径 4 mm 的不锈钢管,内装 10 g 60~80 目的钯 6201(5.12) 催化剂,床层高度约 7~8 cm,在 U 型管前接 1 m 长,内径为 4 mm 的不锈钢预热管,炉温为 450~500℃。

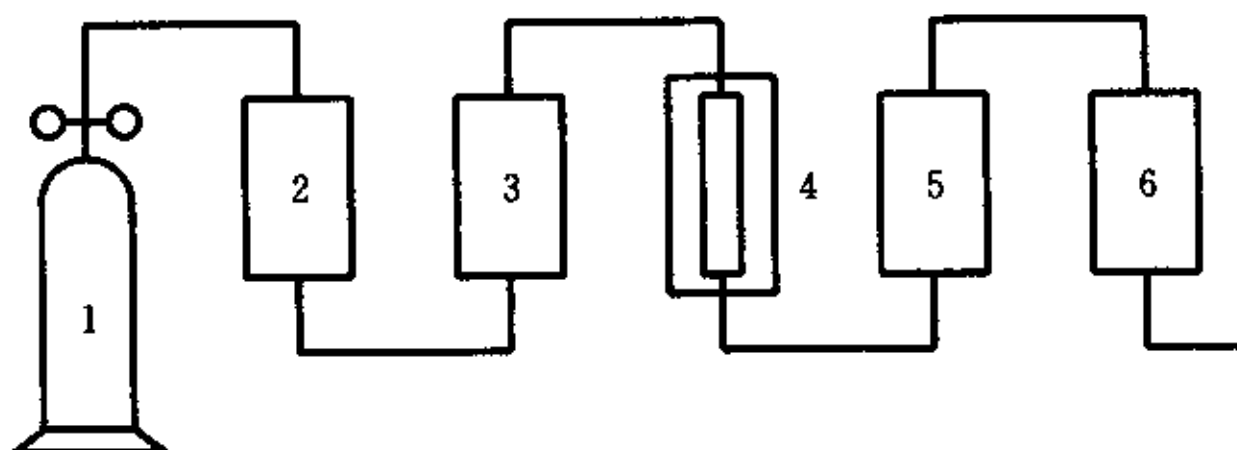


1—无油压缩机;2—硅胶及 5A 分子筛;3—活性炭;4—1 m 预热管;
5—高温管式炉(450~500℃);6—硅胶及 5A 分子筛;7—烧碱石棉

图 A1 除烃净化空气装置图(钯催化剂)

A1.2 Co_3O_4 催化除烃装置

如图 A2 所示。高温炉内装有长 70 cm,外径 10 mm 的白铁管,管内装有 5 g Co_3O_4 (6~10 目)(5.11) 颗粒状催化剂并与相近粒度的石英玻璃混匀,炉温为 750℃,本法阻力较小。



1—空气钢瓶;2—净化器(硅胶及 5A 分子筛);3—净化器(活性炭);
4—高温管式炉;5—净化器(硅胶);6—净化器(烧碱石棉)

图 A2 除烃净化空气装置图(Co_3O_4 催化剂)

附录 B
(标准的附录)
色谱柱的填充和老化方法

B1 色谱柱的填充方法

不锈钢柱的一端用玻璃棉塞住,接真空泵;柱的另一端通过软管接漏斗。固定相通过漏斗慢慢装入色谱柱内,在装填固定相时应开动真空泵抽吸,同时轻轻敲击不锈钢柱,使固定相在色谱柱填充紧密均匀,填充完毕后用玻璃棉塞住色谱柱的另一端。为防止玻璃棉及担体进入真空泵,在色谱柱和真空泵之间连接一缓冲瓶。

B2 色谱柱的老化

将填充好的色谱柱的一端接到仪器进样口上；另一端不接检测器，用低流速（约 10 ml/min）载气通入，柱温升至 110℃ 老化 24 h，然后将色谱柱接入色谱系统，待基线走平直为止。

附加说明：

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由华东理工大学环境工程研究所负责起草。

本标准主要起草人：潘金芳、张大年。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。