

环境空气和废气 非甲烷总烃的测定 罐采 样/气相色谱法

Ambient air and exhaust gas – Determination of nonmethane
hydrocarbons—collected in canisters and analyzed by Gas chromatography

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

吉林省市场监督管理厅 发 布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由吉林省生态环境监测中心提出。

本文件由吉林省生态环境厅归口、组织实施并负责监督管理。

本文件起草单位：吉林省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：赵欣、陈学伟、刘贺、武中波、宋金洪、张竹青、廉志刚、安平平、沈力、卢查根、张浩、金璐。

环境空气和废气 非甲烷总烃的测定 罐采样/气相色谱法

1 范围

本文件规定了环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织废气中非甲烷总烃的测定原理、试剂、仪器设备、样品、测定步骤、结果计算与表示、精密度、质量保证和质量控制、试验报告。

本文件适用于环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织废气中非甲烷总烃的测定。

注：测定非甲烷总烃的方法的检出限为 0.01 mg/m^3 ，测定下限为 0.04 mg/m^3 。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 759 环境空气 65种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

用内壁经惰性化处理的真空罐采集的环境空气和废气样品，经冷阱富集、分离出样品中非甲烷总烃，解析后，进入气相色谱仪氢火焰离子化检测器（FID）直接测定，其峰面积与样品浓度成正比。

5 试剂

5.1 丙烷标准气体：浓度为 $50 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ，平衡气为除烃空气，高压钢瓶保存。

5.2 高纯零空气：除烃空气。

5.3 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.5 助燃气：高纯空气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

注：气源进入分析单元前需加装除烃装置。

6 仪器设备

6.1 气相色谱仪。

- 6.2 非甲烷总烃进样仪。
- 6.3 真空罐：内壁惰性化处理的不锈钢采样罐，容积 ≥ 1 L，耐压值 > 241 kPa，不得吸附目标化合物或析出干扰物质；或内壁经过惰性化处理的棕色玻璃真空瓶，容积为 0.5 L、1 L 等规格，耐压值 > 140 kPa，不得吸附目标化合物或析出干扰物质，配有快速连接阴头、阳头。
- 6.4 流量控制器。
- 6.5 过滤器：孔径 ≤ 10 μm 。
- 6.6 气体流量计：准确度等级为 0.5 级。
- 6.7 采样管：有加热功能，内壁应为不锈钢或内衬聚四氟乙烯材料或石英玻璃的采样管。
- 6.8 压力真空表：不锈钢或经过惰性化处理不会产生吸附的材质。精确度等级 ≤ 1.6 级，测量范围—0.03 kPa $\sim$ 0.03 kPa。
- 6.9 真空抽气泵：至少提供 0.1 L/min $\sim$ 2.0 L/min 抽气速率的无油隔膜真空抽气泵或其他类型泵，工作压力应能克服烟道及采样系统阻力。
- 6.10 真空罐清洗装置：具有加温、加压清洗功能，能将真空罐压力抽至真空（ < 10 Pa）。
- 6.11 气体稀释装置：管路均经过惰性化处理，不得吸附目标化合物或析出干扰物质。
- 6.12 除烃装置。
- 6.13 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 采集样品前准备

7.1.1 真空罐清洗和准备

使用真空罐清洗装置（6.10）清洗真空罐，清洗过程按真空罐清洗装置说明书操作。必要时可在 50℃ $\sim$ 80℃加温清洗，至少清洗 3 个循环。真空罐清洗后，将压力抽至真空（ < 10 Pa），用密封帽密封，待用。

7.1.2 过滤器和流量控制器检查

将过滤器（6.5）或过滤器与流量控制器（6.4）组合连接至真空罐，检查采样流量是否达到预设值（预设值参考HJ 759-2023中附录D），确认过滤器无堵塞、流量控制器流量正常后方可使用。

7.2 布点和采集

7.2.1 环境空气应按照 HJ 194 和 HJ 759 中相关规定执行；无组织排放监控点应按照 HJ/T 55 中相关规定执行；固定污染源有组织排放废气应按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中相关规定执行。样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样 2 种方式。

7.2.2 瞬时采样时，将清洗后真空罐带至采样点，安装过滤器后，打开真空罐阀门采样。约 30 s $\sim$ 60 s 后完成采样，关闭阀门，用密封帽密封。

7.2.3 恒定流量采样时，将清洗后真空罐带至采样点，安装流量控制器和过滤器后打开真空罐阀门，开始采样并计时。完成采样后，关闭阀门，用密封帽密封。

注：当采集高浓度样品时，宜采用真空玻璃瓶，真空玻璃瓶需与压力真空表（6.8）、真空抽气泵（6.9）配套使用。

7.3 样品保存

样品采集后常温保存，20 d内完成测定；若使用真空玻璃瓶，7 d内完成测定。

7.4 全程序空白样品制备

将清洗后真空罐连接至气体稀释装置（6.11），注入高纯零空气（5.2）。采样前带至采样现场，与同批次样品一起运回实验室。

8 测定步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 非甲烷总烃进样仪

冷阱温度：5℃；解析温度：220℃；解析时间45 s。

8.1.2 气相色谱仪

载气流速：40 mL/min；氢气流速：50 mL/min；空气流速：400 mL/min。

8.2 校准曲线的建立

将丙烷标准气体（5.1）用气体稀释装置逐级稀释，配制非甲烷总烃（以碳计）标准系列。根据样品预估浓度建立高、低浓度校准曲线，低浓度校准曲线分别为0.025 μmol/mol、0.050 μmol/mol、0.100 μmol/mol、0.200 μmol/mol、0.400 μmol/mol和1.00 μmol/mol，高浓度校准曲线分别为1.00 μmol/mol、2.00 μmol/mol、3.00 μmol/mol、5.00 μmol/mol、10.0 μmol/mol和20.0 μmol/mol，由低浓度到高浓度依次进行分析，以非甲烷总烃浓度为横坐标，对应峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

注：校准系列可根据实际样品情况确定适宜的浓度范围；标准系列配制后至少放置 3 h后使用，如时间允许，宜平衡 24 h后使用。

8.3 测定

8.3.1 样品测定

按照与校准曲线相同的仪器参考条件和操作步骤测定。

注：样品浓度超过校准曲线范围时，应使用气体稀释装置稀释后分析。

8.3.2 全程序空白样品测定

按照与样品相同的仪器参考条件和操作步骤测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

按照公式（1）进行计算样品中非甲烷总烃的质量浓度。

$$\rho = \varphi \times \frac{12}{V_m} \times D \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

- ρ ——样品中非甲烷总烃的质量浓度（以碳计），单位为毫克每立方米（mg/m³）；
- φ ——从校准曲线获得的样品中非甲烷总烃的浓度（以碳计），单位为微摩尔每摩尔（μmol/mol）；
- 12 ——碳的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

V_m ——相关质量或排放标准规定状态下气体摩尔体积，标准状态下为22.4 L/mol，参比状态下为24.5 L/mol；

D ——样品的稀释倍数。

9.2 结果表示

当测定结果小于 1 mg/m³时，保留至小数点后2位；当测定结果大于 1 mg/m³时，保留3位有效数字。

10 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对值不大于这两个测定值的算数平均值的10%。

11 质量保证和质量控制

11.1 采样过程

11.1.1 真空罐清洁度检验

每10个或每批次（少于10个）真空罐，应至少抽取1个检验清洁度。充入高纯零空气后，真空罐中非甲烷总烃的测定浓度应低于方法检出限，否则应查找原因，并重新清洗至合格为止。

11.1.2 真空罐气密性检查

每10个或每批次（少于10个）真空罐，应至少抽取1个检查气密性。将真空罐抽真空并静置数天后，罐内压力变化应≤0.7 kPa/d。每个真空罐每年至少检查1次气密性。

11.1.3 真空罐惰性检查

每10个或每批次（少于10个）真空罐，应至少抽取1个检查罐体惰性。在真空罐内充入目标化合物测定下限浓度水平的标准气体，静置至少 24 h后检测，测定结果的相对误差应在±30%以内。

每个真空罐每 3 a至少检查1次惰性。

11.2 空白

每批次样品应至少分析1个全程序空白，全程序空白中非甲烷总烃浓度应低于方法测定下限。

11.3 平行样品的测定

每20个样品或每批次（少于20个）分析1个平行样品，若测定结果大于方法测定下限，平行样品测定结果的相对偏差应在±20% 以内。

11.4 校准曲线

校准曲线至少绘制5个浓度点，校准曲线的相关系数应大于等于0.995。

11.5 连续校准

每批次样品分析前后，应测定校准曲线范围内标准气体，结果的相对误差应在±10% 以内。否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

12 试验报告

应包括任务名称、试验日期、使用标准、仪器设备信息、样品标识、结果等信息。
