

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 604-2017

代替 HJ 604-2011

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

**Ambient air—Determination of total hydrocarbons, methane and
nonmethane hydrocarbons—Direct injection/Gas chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-14 发布

2018-03-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	i
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 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 注意事项.....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的直接进样-气相色谱法。

本标准是对《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》(HJ 604-2011)的修订。

本标准首次发布于1994年，原标准(GB/T 15263-1994)起草单位为甘肃省环境监测中心站，第一次修订于2011年。本次为第二次修订，修订的主要内容如下：

- 扩展了测定指标，增加了甲烷和非甲烷总烃，相应修改标准名称；
- 适用范围增加了无组织排放监控点空气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定；
- 修改了总烃的定义，增加了非甲烷总烃的定义；
- 增加气袋作为采样容器，规定了样品采集、保存方式和保存期限；
- 增加了质量保证和质量控制要求；
- 删除了附录。

自本标准实施之日起，《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》(HJ 604-2011)废止。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：常州市环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、苏州市环境监测中心站、苏州工业园区环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、南通市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站和常州市武进区环境监测站。

本标准环境保护部2017年12月14日批准。

本标准自2018年3月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

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

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的直接进样-气相色谱法。

本标准适用于环境空气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定，也适用于污染源无组织排放监控点空气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定。

当进样体积为 1.0 ml 时，本标准测定总烃、甲烷的检出限均为 0.06 mg/m³（以甲烷计），测定下限均为 0.24 mg/m³（以甲烷计）；非甲烷总烃的检出限为 0.07 mg/m³（以碳计），测定下限为 0.28 mg/m³（以碳计）。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范
- HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）
- HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

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)

指在本标准规定的测定条件下，在气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和。

3.2

非甲烷总烃 nonmethane hydrocarbons (NMHC)

指在本标准规定的测定条件下，从总烃中扣除甲烷以后其他气态有机化合物的总和（除非另有说明，结果以碳计）。

4 方法原理

将气体样品直接注入具氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，分别在总烃柱和甲烷柱上测

定总烃和甲烷的含量，两者之差即为非甲烷总烃的含量。同时以除烃空气代替样品，测定氧在总烃柱上的响应值，以扣除样品中的氧对总烃测定的干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂和蒸馏水。

- 5.1 除烃空气：总烃含量（含氧峰） $\leq 0.40 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计）；或在甲烷柱上测定，除氧峰外无其他峰。
- 5.2 甲烷标准气体： $10.0 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ，平衡气为氮气。也可根据实际工作需要向具资质生产商定制合适浓度标准气体。
- 5.3 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 5.4 氢气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 5.5 空气：用净化管净化。
- 5.6 标准气体稀释气：高纯氮气或除烃氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ ，按样品测定（8.3）步骤测试，总烃测定结果应低于本标准方法检出限。

6 仪器和设备

- 6.1 采样容器：全玻璃材质注射器，容积不小于 100 ml ，清洗干燥后备用；气袋材质符合 HJ 732 的相关规定，容积不小于 1 L ，使用前用除烃空气（5.1）清洗至少 3 次。
- 6.2 真空气体采样箱：由进气管、真空箱、阀门和抽气泵等部分组成，样品经过的管路材质应不与被测组分发生反应。
- 6.3 气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器。
- 6.4 进样器：带 1 ml 定量管的进样阀或 1 ml 气密玻璃注射器。
- 6.5 色谱柱
 - 6.5.1 填充柱：甲烷柱，不锈钢或硬质玻璃材质， $2 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$ ，内填充粒径 $180 \sim 250 \text{ } \mu\text{m}$ （ $80 \sim 60$ 目）的 GDX-502 或 GDX-104 担体；总烃柱，不锈钢或硬质玻璃材质， $2 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$ ，内填充粒径 $180 \sim 250 \text{ } \mu\text{m}$ （ $80 \sim 60$ 目）的硅烷化玻璃微珠。
 - 6.5.2 毛细管柱：甲烷柱， $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 25 \text{ } \mu\text{m}$ 多孔层开口管分子筛柱或其他等效毛细管柱；总烃柱， $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm}$ 脱活毛细管空柱。
- 6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

环境空气按照 HJ 194 和 HJ 664 的相关规定布点和采样；污染源无组织排放监控点空气按照 HJ/T 55 或者其他相关标准布点和采样。采样容器经现场空气清洗至少 3 次后采样。以玻璃注射器满刻度采集空气样品，用惰性密封头密封；以气袋采集样品的，用真空气体采样箱（6.2）将空气样品引入气袋，至最大体积的 80% 左右，立刻密封。

7.2 运输空白

将注入除烃空气（5.1）的采样容器带至采样现场，与同批次采集的样品一起送回实验室分析。

7.3 样品保存

采集样品的玻璃注射器应小心轻放，防止破损，保持针头端向下状态放入样品箱内保存和运送。

样品常温避光保存，采样后尽快完成分析。玻璃注射器保存的样品，放置时间不超过 8 h；气袋保存的样品，放置时间不超过 48 h，如仅测定甲烷，应在 7 d 内完成。

8 分析步骤

8.1 参考色谱条件

进样口温度：100 °C。

柱温：80 °C。

检测器温度：200 °C。

载气：氮气（5.3），填充柱流量 15~25 ml/min，毛细管柱流量 8~10 ml/min。

燃烧气：氢气（5.4），流量约 30 ml/min。

助燃气：空气（5.5），流量约 300 ml/min。

毛细管柱尾吹气：氮气（5.3），流量 15~25 ml/min，不分流进样。

进样量：1.0 ml。

8.2 校准

8.2.1 校准系列的制备

以 100 ml 注射器（预先放入一片硬质聚四氟乙烯小薄片）或 1 L 气袋为容器，按 1:1 的体积比，用标准气体稀释气（5.6）将甲烷标准气体（5.2）逐级稀释，配制 5 个浓度梯度的校准系列，该校准系列的浓度分别是 0.625、1.25、2.50、5.00、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 。

注：校准系列可根据实际情况确定适宜的浓度范围，也可选用动态气体稀释仪配制，或向具资质生产商定制。

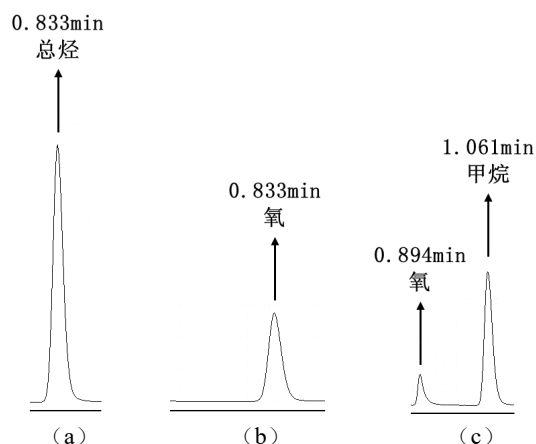
8.2.2 绘制校准曲线

由低浓度到高浓度依次抽取 1.0 ml 校准系列（8.2.1），注入气相色谱仪（6.3），分别测定总烃、甲烷。以总烃和甲烷的浓度（ $\mu\text{mol/mol}$ ）为横坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，分别绘制总烃、甲烷的校准曲线。

注：当样品浓度与校准气样浓度相近时可采用单点校准，单点校准气应至少进样 2 次，色谱响应相对偏差应 $\leq 10\%$ ，计算时采用平均值。

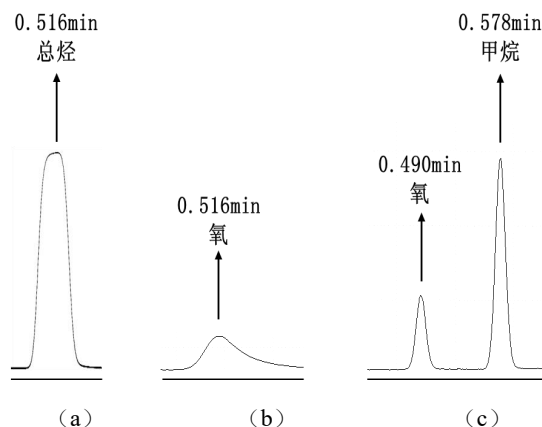
8.2.3 标准色谱图

在本标准给出的色谱分析参考条件（8.1）下，毛细管柱上的标准色谱图见图 1，填充柱上的标准色谱图见图 2。



a-总烃柱上的总烃峰，b-总烃柱上的氧峰，c-甲烷柱上的氧峰和甲烷峰

图 1 总烃、甲烷和氧在毛细管柱上的标准色谱图



a-总烃柱上的总烃峰，b-总烃柱上的氧峰，c-甲烷柱上的氧峰和甲烷峰

图 2 总烃、甲烷和氧在填充柱上的标准色谱图

8.3 样品测定

8.3.1 总烃和甲烷的测定

按照与绘制校准曲线相同的操作步骤和分析条件，测定样品的总烃和甲烷峰面积，总烃峰面积应扣除氧峰面积后参与计算。

注：总烃色谱峰后出现的其他峰，应一并计入总烃峰面积。

8.3.2 氧峰面积的测定

按照与绘制校准曲线相同的操作步骤和分析条件，测定除烃空气（5.1）在总烃柱上的氧峰面积。

8.4 空白试验

运输空白样品（7.2）按照与绘制校准曲线相同的操作步骤和分析条件测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中总烃、甲烷的质量浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \varphi \times \frac{16}{22.4} \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中总烃或甲烷的质量浓度（以甲烷计）， mg/m^3 ；

φ ——从校准曲线或对比单点校准点获得的样品中总烃或甲烷的浓度（总烃计算时应扣除氧峰面积）， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

16——甲烷的摩尔质量， g/mol ；

22.4——标准状态（273.15 K，101.325 kPa）下气体的摩尔体积， L/mol 。

样品中非甲烷总烃质量浓度，按照式（2）计算。

$$\rho_{\text{NMHC}} = (\rho_{\text{THC}} - \rho_{\text{M}}) \times \frac{12}{16} \quad (2)$$

式中： ρ_{NMHC} ——样品中非甲烷总烃的质量浓度（以碳计）， mg/m^3 ；

ρ_{THC} ——样品中总烃的质量浓度（以甲烷计）， mg/m^3 ；

ρ_{M} ——样品中甲烷的质量浓度（以甲烷计）， mg/m^3 ；

12——碳的摩尔质量， g/mol ；

16——甲烷的摩尔质量， g/mol 。

注 1：非甲烷总烃也可根据需要以甲烷计，并注明。

注 2：单独检测甲烷时，结果可换算为体积百分数等表达方式。

9.2 结果表示

当测定结果小于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后两位；当测定结果大于等于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室对含总烃浓度（以甲烷计）为 $1.47 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $7.14 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $36.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的统一样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~9.8%，0.1%~6.0%，0.6%~6.0%；实验室间相对标准偏差分别为：9.9%，2.2%，1.6%；重复性限为： $0.27 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.21 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $1.8 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限为： $0.46 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.49 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $2.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。各实验室测定总烃浓度（以甲烷计）介于 $0.85 \text{ mg}/\text{m}^3$ ~ $4.71 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的实际环境空气样品的相对标准偏差为 0.7%~6.0%。

6家实验室对含甲烷浓度（以甲烷计）为 1.47 mg/m^3 、 7.14 mg/m^3 和 36.4 mg/m^3 的统一样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为： $2.6\% \sim 7.1\%$ ， $0.4\% \sim 2.5\%$ ， $1.0\% \sim 2.0\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 2.2% ， 1.8% ， 1.4% ；重现性限为： 0.23 mg/m^3 ， 0.37 mg/m^3 ， 1.6 mg/m^3 ；再现性限为： 0.24 mg/m^3 ， 0.50 mg/m^3 ， 2.1 mg/m^3 。各实验室测定甲烷浓度（以甲烷计）介于 $1.21 \text{ mg/m}^3 \sim 2.14 \text{ mg/m}^3$ 的实际环境空气样品的相对标准偏差为 $2.3\% \sim 5.2\%$ 。

10.2 准确度

6家实验室对含总烃浓度（以甲烷计）为 1.47 mg/m^3 、 7.14 mg/m^3 和 36.4 mg/m^3 的统一样品进行了6次重复测定，相对误差分别为： $-9.7\% \sim 7.0\%$ ， $-0.8\% \sim 5.1\%$ ， $-1.7\% \sim 2.4\%$ ；相对误差最终值： $-0.8\% \pm 11.8\%$ ， $1.1\% \pm 4.6\%$ ， $0.1\% \pm 3.2\%$ 。

6家实验室对含甲烷浓度（以甲烷计）为 1.47 mg/m^3 、 7.14 mg/m^3 和 36.4 mg/m^3 的统一样品进行了6次重复测定，相对误差分别为： $-3.9\% \sim 4.8\%$ ， $0.5\% \sim 4.1\%$ ， $-0.6\% \sim 0.3\%$ ；相对误差最终值： $2.3\% \pm 6.4\%$ ， $1.8\% \pm 3.2\%$ ， $-0.3\% \pm 0.6\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 采样容器采样前应使用除烃空气（5.1）清洗，然后进行检查。每20个或每批次（少于20个）应至少取1个注入除烃空气（5.1），室温下放置不少于实际样品保存时间后，按样品测定（8.3）步骤分析，总烃测定结果应低于本标准方法检出限。

注：重复使用的气袋，均须在采样前进行检查，总烃测定结果应低于本标准方法检出限。

11.2 校准曲线的相关系数应大于等于0.995。

11.3 运输空白样品总烃测定结果应低于本标准方法检出限。

11.4 每批样品应至少分析10%的实验室室内平行样，其测定结果相对偏差应不大于20%。

11.5 每批次分析样品前后，应测定校准曲线范围内有证标准气体，结果的相对误差应不大于10%。

12 注意事项

12.1 采样容器使用前应充分洗净，经气密性检查合格，置于密闭采样箱中以避免污染。

12.2 样品返回实验室时，应平衡至环境温度后再进行测定。

12.3 测定复杂样品后，如发现分析系统内有残留时，可通过提高柱温等方式去除，以分析除烃空气（5.1）确认。