

非甲烷总烃的测定方法和实践（上）

前言：

非甲烷总烃的测定方法和实践 分为上下两部分：上篇介绍基本概念和市面常见仪器配置方案；下篇介绍非甲烷总烃的测定过程和分析过程中的常见问题。本文为上篇。

一 非甲烷总烃介绍

1.1 非甲烷总烃

大气有机污染物种类和组成繁杂，常见的化合物种类有烃类(烷烃、烯烃和芳烃) 、酮类、酯类、醇类、酚类、醛类、胺类、腈类等。非甲烷总烃（NMHC）通常是指除甲烷以外的所有可挥发的碳氢化合物（其中主要是 C₂~C₈），又称非甲烷烃。大气中的 NMHC 超过一定浓度，除直接对人体健康有害外，在一定条件下经日光照射还能产生光化学烟雾，对环境 and 人类造成危害。

1.2 非甲烷总烃、TVOC、VOCs 的差异

1.2.1 非甲烷总烃

根据《大气污染物排放标准》（GB 16297—1996）以及《大气污染物排放标准详解》，非甲烷总烃主要包括烷烃、烯烃、芳香烃和含氧烃等组分，实际上是指具有 C₂—C₁₂ 的烃类物质。《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法》（HJ/T38—999）将非甲烷总烃定义为“除甲烷以外的碳氢化合物（其中主要是 C₂—C₈）的总称”。

1.2.2 TVOC

TVOC（Total Volatile Organic Compounds）是《室内空气质量标准》（GB/T 18883—2002）中的提出“总挥发性有机化合物”的简称，主要指“利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样，非极性色谱柱（极性指数小于 3）进行分析，保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物”。

1.2.3 VOCs

VOCs（Volatile Organic Compounds）具有多种定义：世界卫生组织（WHO，1989）的 VOCs 定义为“熔点低于室温而沸点在 50~260°C 之间的挥发性有机化合物的总称”；美国 ASTM D3960—98 标准将 VOCs 定义为“任何能参加大气光化学反应的有机化合物”；美国联邦环保署(EPA) 的 VOCs 定义为“除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的碳化合物”。

从非甲烷总烃、TVOC、VOCs 的定义可以看出，非甲烷总烃主要指 C₂—C₁₂ 之间的烃类物质，

TVOC 主要指 C6 到 C16 之间的挥发性有机化合物，VOCs 的范围相对较广，基本上包含了所有的挥发性有机污染物。

1.3 非甲烷总烃的测定分析方法

目前，涉及到非甲烷总烃的测定的相关标准主要有以下几个：1、WS/T 141-1999 作业场所空气中非甲烷总烃的气相色谱测定方法；2、HJ/T 38-1999 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定；3、GB/T 15263-94 环境空气总烃的测定气相色谱法(已经被 HJ 604-2011 替代)；4、GB/T16157-1996 固定污染源排气中颗粒物的测定和大气污染物采样方法；5、空气和废气监测分析方法第四版（pg.585） 总烃和非甲烷总烃。

常用的则为《HJ/T38-1999 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定》和《空气和废气监测分析方法（第四版）》中提供的方法（其中，《空气和废气监测分析方法（第四版）》中提供了三种方法）。具体的配置如下（见表 1 常用非甲烷总烃测定方法对比）。

方法	总烃柱	甲烷柱	检测器	实验条件	定量方法	说明
HJ/T 38-1999	玻璃微球柱或空柱 Φ3mm×1m	GDX-104 Φ3mm×3m, 60-80目	双柱双 FID	INT: (100-110)℃ OVEN: (70-80)℃ DET: (100-110)℃ 载气氮气	甲烷标气、丙烷标气(按需要配置浓度, 注意1) 最终以甲烷计算结果	分别作总烃、甲烷的标准曲线, 计算样品中甲烷浓度和总烃浓度。 注意2
空气和废气监测分析方法 方法一	玻璃微球柱或空柱 Φ4mm×2m	GDX-502 Φ4mm×2m, 60-80目	双柱单 FID	INT: 120℃ OVEN: 80℃ DET: 120℃ 载气氮气	氮气为载气的甲烷标气, 浓度为 10ppm 最终以甲烷计算结果	使用单点测定 (1) 用甲烷标气做总烃, 比对测定样品总烃含量(要除氧峰); (2) 用甲烷标气做甲烷, 比对测定样品甲烷含量。
空气和废气监测分析方法 方法二	玻璃微球柱或空柱 Φ4mm×0.5m	GDX-502 Φ4mm×1m, 60-80目	双柱单 FID	INT: 130℃ OVEN: 80℃ DET: 130℃ 载气除烃空气	氮气除烃空气为载气的甲烷标气, 浓度为 10ppm 最终以甲烷计算结果	(1) 配置不同浓度的含甲烷的标准气体系列; (2) 做标准曲线, 直接(不加氧峰)分别计算样品中总烃和甲烷的浓度(注意3)。
空气和废气监测分析方法 方法三	玻璃微球柱或空柱 Φ4mm×1m, 40-60目	GDX-102 和 TDX-01, 40-60目, 并加填充 外径 3mm, 壁厚 0.5-1mm, 长度 70mm	单柱单 FID	INT: (200-250)℃ OVEN: 200℃ DET: (200-250)℃ 解析温度: 240℃ 载气氮气	正戊烷饱和蒸汽 最终以正戊烷计算结果	使用单点测定一定量的正戊烷的出峰面积, 通过样品峰面积与正戊烷峰面积的比, 计算非甲烷总烃的量。(注意4)

表 1 常用非甲烷总烃测定方法对比

注释 1: 甲烷、丙烷混合标准气使用高纯氮或者除烃空气进行稀释, 具体方法见 HJ/T 38-1999 5.17。

注释 2: 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。

注释 3: 本方法使用除烃空气作为载气, 在稀释以氮气为载气的甲烷标准气体时加入一定量的纯氧, 使配置的标准系列气体中的氧含量与样品中的氧含量相近(即与空气中的氧含量相近), 于是标准气与样品峰高中包括相同的氧峰, 可以消除氧峰的干扰。(标准中如是说, 但如此操作不加氧峰似乎有误差)。

注释 4: 本方法使用 TDX-01 和 GDX-102 吸附采样管在常温下采集空气, 非甲烷总烃被吸附管吸附, 空气中的氧不被吸附而除去, 采样后在 240℃加热解析, 用氮气将解析后的非甲烷总烃导入玻璃微球柱中进行分析。

最后需要说明的是，环境空气中的非甲烷总烃测定暂无国标方法（正在制定）。相关的标准方法仅有《HJ 604-2011 环境空气总烃的测定气相色谱法》，仅适用于环境空气中总烃的测定。当遇到此类样品时，建议参照《HJ/T38-1999 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定》中的方法测

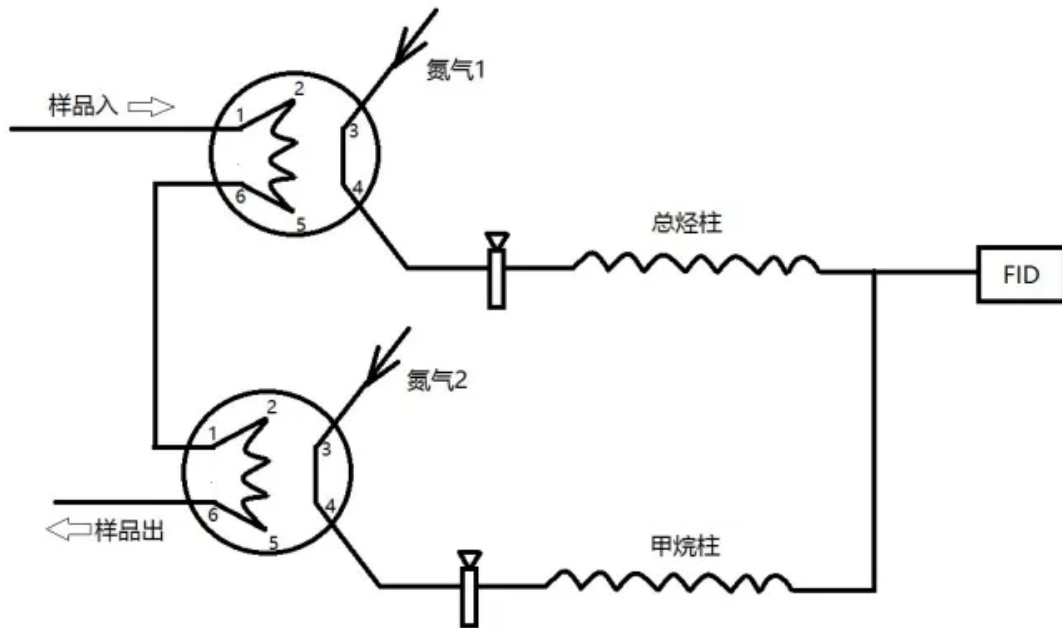
定。

1.4 非甲烷总烃的常见测定分析方案

涉及到实际仪器的应用，目前来说，各仪器厂家常见的非甲烷总烃测定方案有五种，有双六通阀-双柱-单/双 FID，单十通阀-双柱-单/双 FID，单十二通阀-双柱-单/双 FID-带反吹、单十通阀-单柱-单 FID 和十通+六通-三柱-单/双 FID-带反吹，具体如下：

1.4.1 双六通阀-双柱-单/双 FID

双六通通阀-双柱-单/双 FID 分析气路图如下

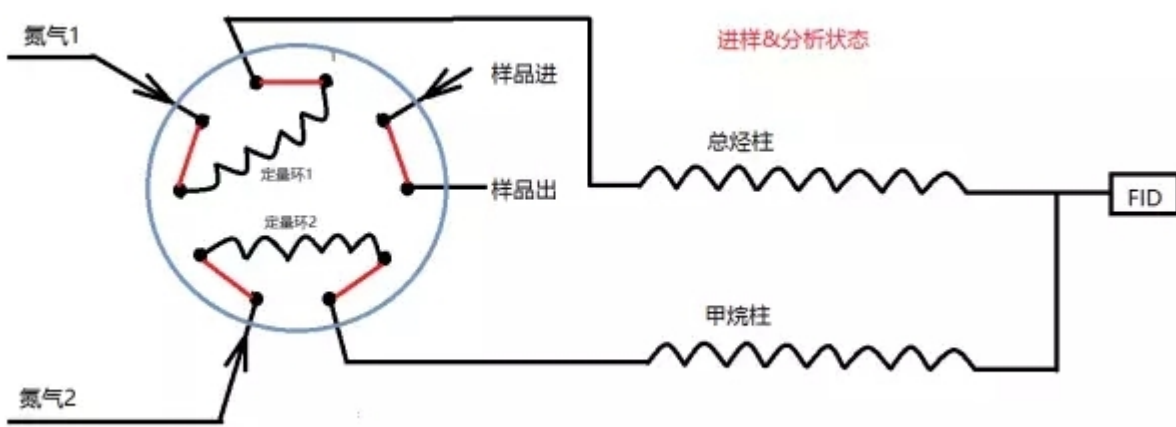
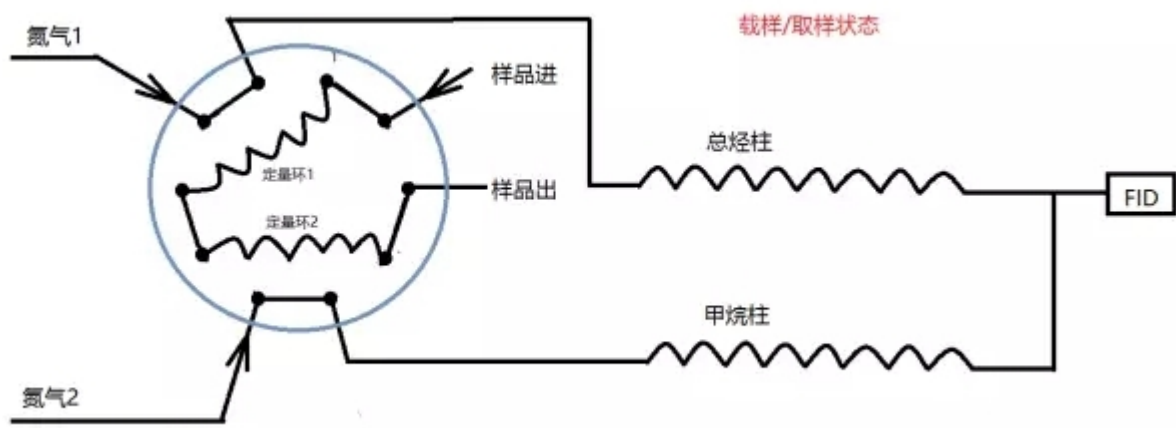


采用双六通阀一次进样，总烃柱用于测定样品中的总烃，甲烷柱用以测定样品中的甲烷含量，以两者之差得到非甲烷总烃。同时以除烃空气求空气中氧的空白值，以扣除色谱峰中的氧峰干扰。

1.4.2 单十通阀-双柱-单/双 FID

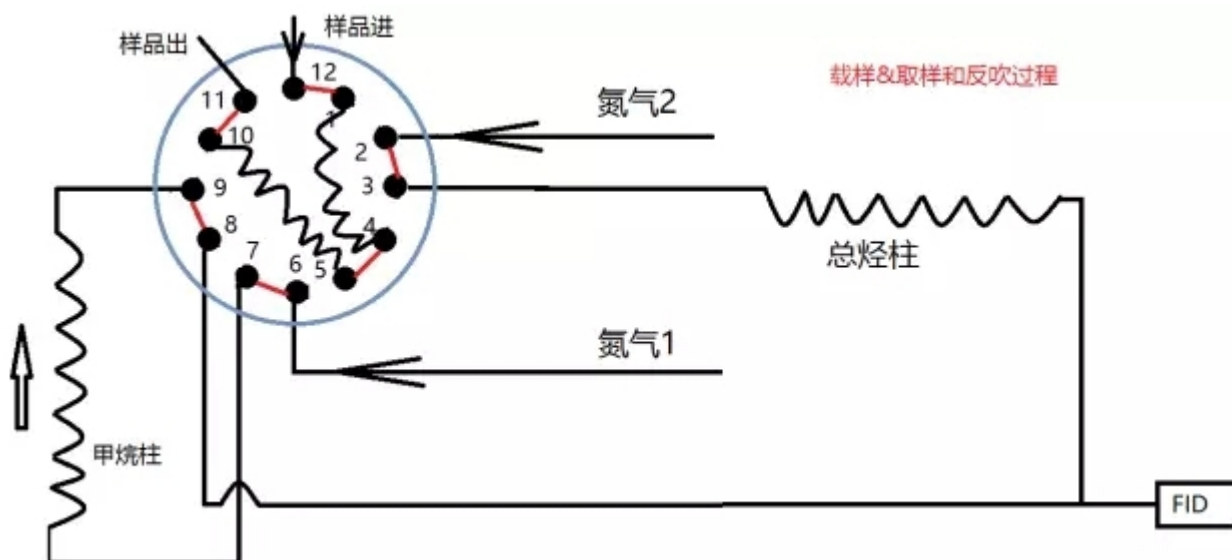
双六通阀-双柱-单/双 FID 和单十通阀-双柱-单/双 FID 分析的主要不同在用，前者使用两个六通阀上分别连接定量环进行进样，后者则使用一个十通阀上接两个定量环进行进样，其他配置则没有什么不同

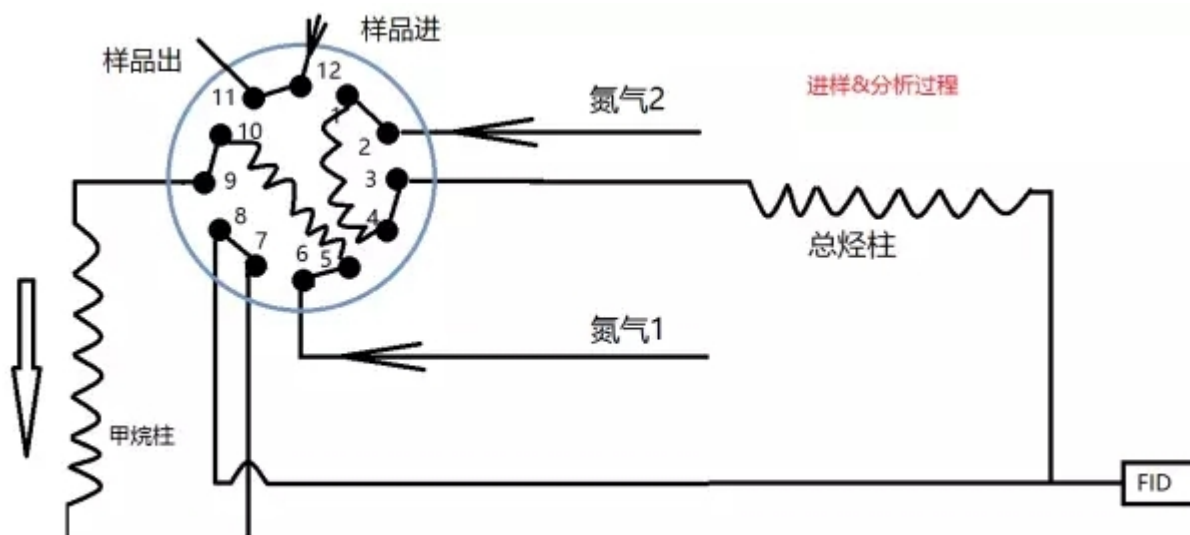
单十通阀-双柱-单/双 FID 分析气路图如下：



1. 4. 3 单十二通阀-双柱-单/双 FID

单十二通阀-双柱-单/双 FID 分析气路图如下：





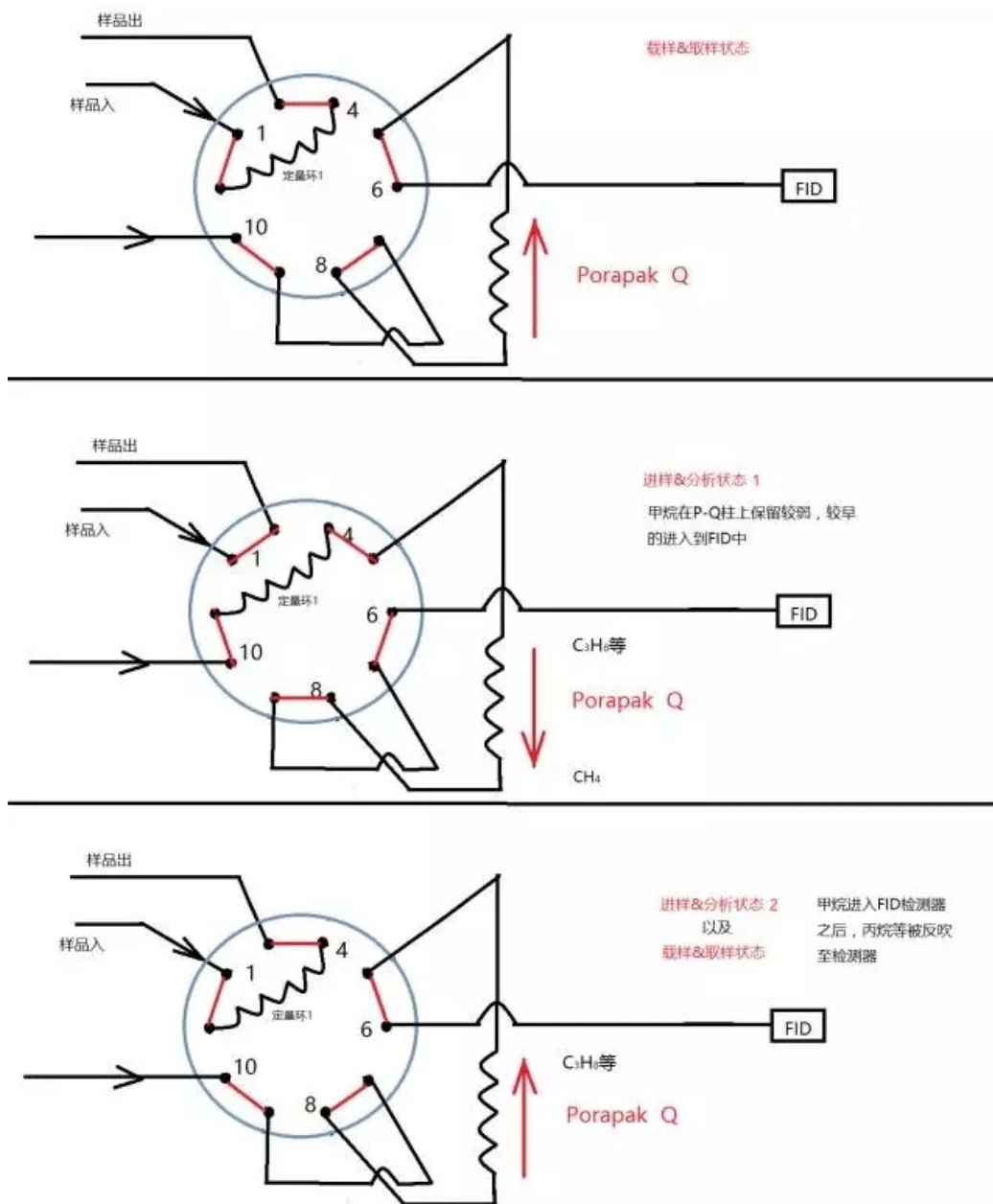
单十二通阀-双柱-单/双 FID 分析气路分析气路与单十通阀-双柱-单/双 FID 分析气路类似，利用一个阀上接两个定量环一次进样；区别在于，进样前后甲烷柱上的载气流向发生变化：进样时，甲烷流向 FID 检测器；切换后，载气流向发生变化，未出峰的非甲烷总烃被快速反吹向检测器，减小了色谱柱在面对复杂样品时候的污染和缩短了分析时间。

但是，由于涉及载气反吹，可能造成基线不稳定。

1.4.4 单十通阀-单柱-单 FID

单十通阀-单柱-单 FID 是赛默飞提供的一种分析方案，载气将样品带入 Porapak Q 色谱柱进行分析，当空气和甲烷进入 FID 检测器之后，切换十通阀，增大色谱柱流量将非甲烷总烃快速反吹至 FID 检测器进行检测。

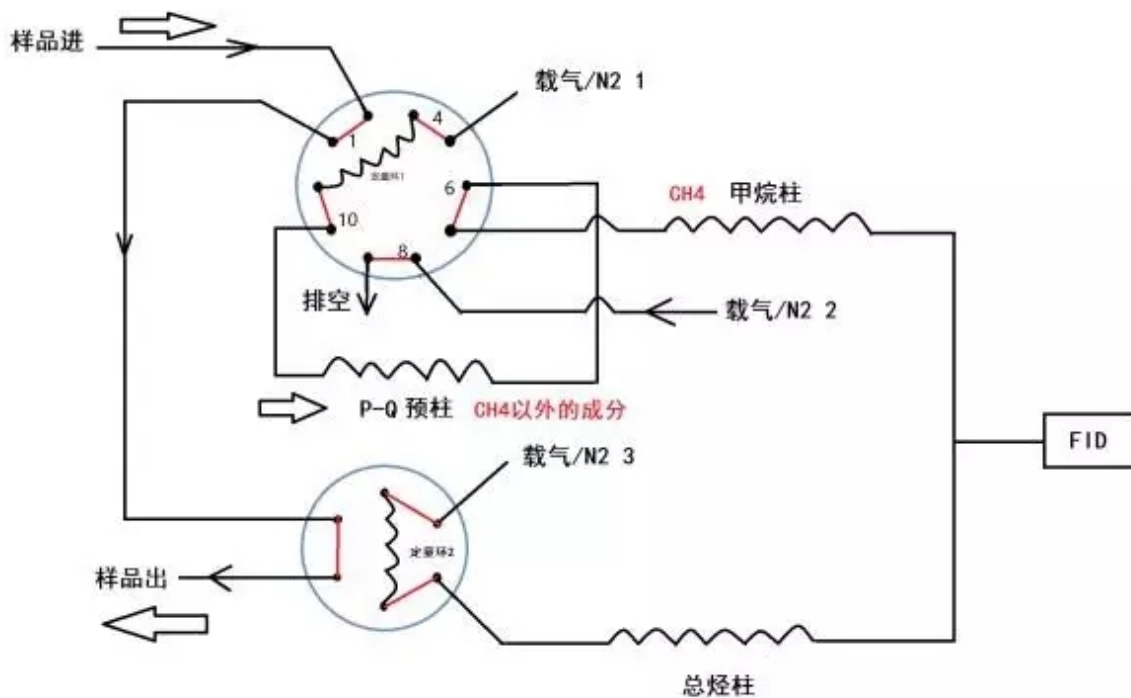
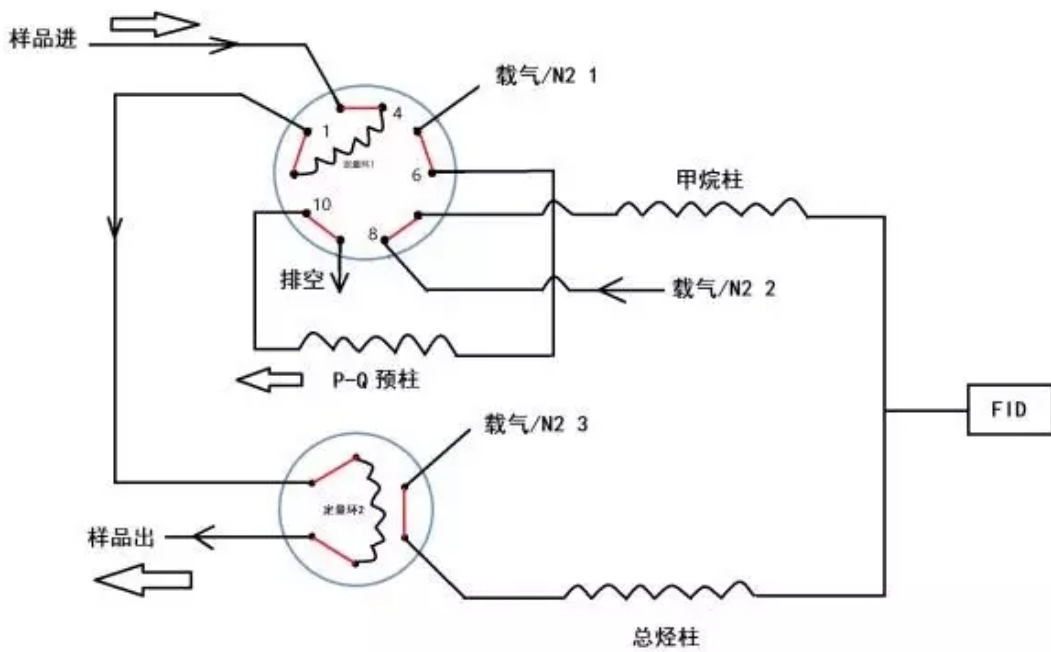
单十通阀-单柱-单 FID 分析气路图如下：



1.4.5 十通+六通-三柱-单/双 FID-带反吹

该仪器系统配置一个六通阀和一个十通阀，进样装载进入六通阀和十通阀的定量环后，同时进样。

在六通阀-总烃-FID 流路中，总烃先到达 FID 检测器检测；在十通阀-预柱-甲烷柱-FID 流路中，甲烷先流出 P-Q 色谱柱进入甲烷柱；此时十通阀切换，将未流出 P-Q 色谱柱组分反吹出色谱柱；之后，甲烷从甲烷柱中流出，在总烃到达 FID 检测器之后进行检测；待甲烷流出 P-Q 色谱柱进入甲烷柱之后，仪器回到初始/取样状态，将 P-Q 色谱柱中载气流向发生变化，非甲烷成分被排空。



从目前的应用来看,双六通阀-双柱-单/双 FID 和单十通阀-双柱-单/双 FID 是使用较多的仪器配置——共同特点是双定量环, 双色谱柱。整体来说, 这两种方案操作简单, 容易实现。十通+六通-三柱-单/双 FID-带反吹一般在在线仪器上使用的较多, 通过加装预柱, 可以有效的避免组分复杂情况下复杂组分对甲烷柱的污染, 同时可以节省分析时间, 快速连续监测。以上便是 非甲烷总烃的测定方法和实践 (上): 基本概念和市面常见仪器配置方案 的具体内

容。下一期，我们将介绍 非甲烷总烃的测定方法和实践（下）。