

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 604-2011

代替GB/T 15263-94

环境空气 总烃的测定 气相色谱法

Ambient air-Determination of total hydrocarbons

-Gas chromatographic method

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2011-02-10发布

2011-06-01实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 术语和定义	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	1
6 样品	2
7 分析步骤	2
8 结果计算与表示	3
9 精密度和准确度	4
10 质量保证和质量控制.....	4
11 注意事项	4
附录A（资料性附录）除烃空气的制备方法.....	5

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的气相色谱法。

本标准是对《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》(GB/T15263-94)的修订。

本标准首次发布于1995年，原标准起草单位为甘肃省环境监测中心站。本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

- 修改了总烃的定义；
- 增加了方法原理；
- 增加了毛细管空柱测定总烃的方法；
- 增加了标准曲线定量计算方法；
- 增加了质量保证和质量控制条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1994年10月26日批准、发布的国家环境保护标准《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》(GB/T15263-94)废止。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：常州市环境监测中心站。

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

本标准环境保护部2011年2月10日批准。

本标准自2011年6月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 总烃的测定 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的气相色谱法。

本标准适用于环境空气中总烃的测定。

当进样体积为 1.0 ml 时，本方法的检出限为 0.04 mg/m³，测定下限为 0.16 mg/m³。

2 术语和定义

下列定义适用于本标准。

总烃 total hydrocarbons

指在本标准规定条件下，用氢火焰检测器所测得气态碳氢化合物及其衍生物的总量，以甲烷计。

3 方法原理

将样品直接注入气相色谱仪，用氢火焰离子化检测器测定样品中总烃和氧二者的总量（以甲烷计），同时用除烃空气代替样品，可以测得氧的含量（以甲烷计），从二者的总量中扣除氧的含量后即总烃的含量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯化学试剂，实验用水为蒸馏水。

4.1 磷酸： $\rho = 1.75 \text{ g/ml}$ 。

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

量取 38ml 磷酸（4.1）于 100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

4.3 除烃空气：总烃含量（含氧峰） $\leq 0.4 \text{ mg/m}^3$ （以甲烷计），直接购置或自行制备，参见附录 A。

4.4 甲烷标准气体：10.0 $\mu\text{mol/mol}$ ，以氮气为底气。

4.5 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$

4.6 载气：氮气，纯度 $\geq 99.99\%$

4.7 助燃气：空气，用净化管净化。

4.8 稀释气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器。

5.2 进样器：1ml 气密玻璃注射器或带 1ml 定量管的六通阀。

5.3 色谱柱

5.3.1 填充柱：材质为不锈钢或硬质玻璃，长 1~2 m，内径 5 mm，内填充硅烷化玻璃微珠（60~80 目），或其他等效填充柱。填充柱制备方法：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，将担体慢慢通过漏斗装入色谱柱内。在装担体的同时，开启真空泵抽气，并轻轻敲击色谱柱使担体在色谱柱内填充紧密均匀，填充完毕后用玻璃棉塞住。为防止玻璃棉及担体抽入真空泵，在真空泵和色谱柱之间联结一毛细管和缓冲瓶。

5.3.2 毛细管空柱：15m \times 0.53mm，或其他等效毛细管空柱。

5.3.3 色谱柱的老化

将色谱柱一端接到仪器进样口上，另一端不接检测器，用低流速（填充柱约 10ml/min、毛细管空柱约 4ml/min）的载气通入，柱温升至 200℃老化约 24h，然后将色谱柱接入色谱系统，待基线平直为止。

5.4 注射器：1ml、5ml、20ml、50ml、100ml，全玻璃材质。

5.5 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 采样容器的洗涤

注射器使用前应用磷酸溶液（4.2）洗涤，然后用水洗净，干燥后备用。

6.2 样品采集与保存

在人的呼吸带高度，用 100ml 注射器抽取环境空气样品。在采样前用样品反复抽洗 3 次，然后采集 100ml 样品，用橡皮帽密封，避光保存，应当天分析完毕。

7 分析步骤

7.1 参考色谱条件

进样口温度：70℃~100℃

柱温：70℃

检测器温度：150℃

载气：通过填充柱的氮气（4.6）流量约 40~50ml/min，通过毛细管空柱的氮气（4.6）流量约 8~10ml/min。

燃烧气：氢气（4.5）流量约 30ml/min。

助燃气：空气（4.7）流量约 300ml/min。

尾吹气：氮气（4.6），通过毛细管空柱的氮气（4.6）流量为 25ml/min。

进样量：1.0ml。

7.2 校准

7.2.1 标准系列的制备

用 100ml 注射器（预先放入一片硬质聚四氟乙烯小片），按 1:1 体积比，用高纯氮气（4.8）将甲烷标准气体（4.4）逐级稀释，配制 5 个浓度梯度的标准气体，该标准系列的摩尔分数分别为 0.625、1.25、2.50、5.00、10.0 μ mol/mol。

7.2.2 绘制标准曲线

由低浓度到高浓度依次抽取 1.0ml 标准系列（7.2.1），注入气相色谱仪测定，以峰面积为纵坐标，以总烃含量（ μ mol/mol）为横坐标，绘制标准曲线。

7.2.3 标准色谱图

图 1 和图 2 分别为在本标准规定的色谱条件下，总烃和除烃空气（氧峰）的标准色谱图。

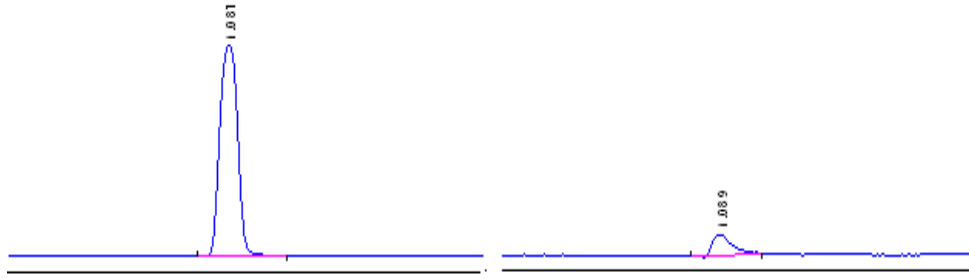


图 1 总烃色谱图(0.184min)

图 2 除烃空气(氧峰)色谱图(0.185min)

7.3 测定

取 1.0ml 待测样品（样品浓度高于标准曲线最高点时，应用除烃空气（4.3）进行适当稀释），按照与绘制标准曲线相同的色谱条件，测定其峰面积。

注：当样品浓度与标气浓度相近时，可进行单点定量测定。

7.4 氧峰测定

取 1.0ml 除烃空气（4.3），按照与测定（7.3）相同步骤，测定其峰面积。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

8.1.1 标准曲线法

样品中总烃的质量浓度 ρ (mg/m^3)，按照公式（1）进行计算。

$$\rho = K(\varphi_1 - \varphi_0) \times \frac{16}{22.4} \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中总烃的质量浓度（以甲烷计）， mg/m^3 ；

φ_1 ——从标准曲线上查得的样品中总烃（以甲烷计）的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

φ_0 ——从标准曲线上查得的样品中氧（以甲烷计）的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

K ——样品的稀释倍数；

16 ——甲烷的摩尔质量， g/mol ；

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

8.1.2 单点法

样品中总烃的质量浓度 ρ (mg/m^3)，按照公式（2）进行计算。

$$\rho = \varphi \times \frac{S}{S_1} \times \frac{16}{22.4} \quad (2)$$

式中：

ρ ——样品中总烃的质量浓度（以甲烷计）， mg/m^3 ；

φ ——甲烷标准气体中甲烷的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

S ——扣除氧峰后样品的峰面积；

S_1 ——甲烷标准气体的峰面积。

8.2 结果表示

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

9 精密度和准确度

9.1 精密度

填充柱：5 家实验室分别对 1.42 mg/m^3 和 3.55 mg/m^3 的甲烷标准样品进行了测定，重复性相对标准偏差分别为 3.3% 和 2.2%，再现性相对标准偏差分别为 3.6% 和 2.3%。

毛细管空柱：6 家实验室分别对含甲烷浓度为 1.47 mg/m^3 、 7.14 mg/m^3 和 36.4 mg/m^3 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~8.3%，0.0%~2.9%，0.6%~3.7%；实验室间相对标准偏差分别为：4.8%，2.2%，1.6%；重复性限为： 0.25 mg/m^3 ， 0.31 mg/m^3 ， 2.1 mg/m^3 ；再现性限为： 0.30 mg/m^3 ， 0.53 mg/m^3 ， 2.48 mg/m^3 。

9.2 准确度

填充柱：5 家实验室分别对 1.42 mg/m^3 和 3.55 mg/m^3 的甲烷标准样品进行了测定，相对误差分别为 3.5% 和 -3.8%，环境空气样品加标回收率为 81.7%~111%。

毛细管空柱：6 家实验室分别对含甲烷浓度为 1.47 mg/m^3 、 7.14 mg/m^3 和 36.4 mg/m^3 的统一样品进行了测定，相对误差分别为：-5.4%~6.8%，-0.8%~5.0%，-1.1%~2.5%；相对误差最终值： $-0.1\% \pm 4.8\%$ ， $1.0\% \pm 2.4\%$ ， $0.0\% \pm 1.6\%$ 。6 家实验室对总烃浓度范围为 1.36 mg/m^3 ~ 4.71 mg/m^3 的环境空气样品进行了加标回收测试，加标回收率范围为：84.6%~118%。

10 质量保证和质量控制

10.1 标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 ，否则重新绘制标准曲线。

10.2 每分析 20 个样品需测定标准曲线中间浓度校核点，其测定值与校准曲线对应值的相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

10.3 每批样品应至少采集 10% 的平行样，其测定结果的相对偏差 $\leq 10\%$ 。

11 注意事项

11.1 采样针筒应在使用之前充分洗净。对注射器作严格的气密性检查。采样针筒应放在密闭采样箱中以避免污染。

11.2 样品采集后，应避光保存，采样针筒需垂直放置。

11.3 样品应恢复至室温后，再进行测定。

附录 A

(资料性附录)

除烃空气的制备方法

A.1 通过除烃净化装置制备除烃空气

A.1.1 试剂和材料

A.1.1.1 钯催化剂：氯化钯 (PdCl_2)，AR。

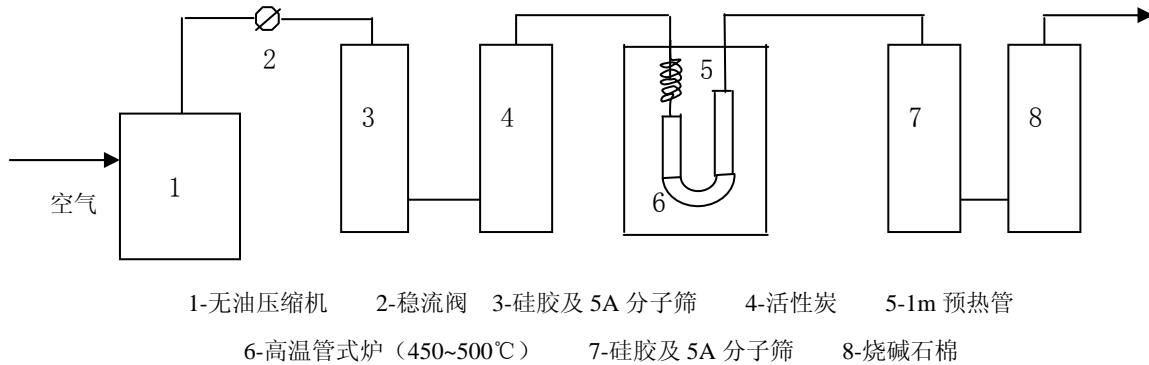
A.1.1.2 硅胶：AR。

A.1.1.3 碱石棉：AR。

A.1.1.4 活性炭

A.1.1.5 5A 分子筛：AR。

A.1.2 钯-6201 催化除烃装置，见附图 A.1。



附图 A.1 除烃净化空气装置图 (钯催化剂)

A.1.3 操作步骤

A.1.3.1 除烃催化管的制备

U 型管为内径 4mm 的不锈钢管，内装 10g 催化剂钯-6201，床层高约 7~8cm，在 U 型管前接 1m 长，内径 4mm 的不锈钢预热管。

注：钯-6201 催化剂的制备：取一定量氯化钯 (PdCl_2)，在酸性条件下用去离子水将其溶解，溶液用量要能浸没 10g 6201 担体 (60~80 目) 为宜。放置 2h，在轻轻搅拌下将其蒸干，然后装入 U 型管内，置于加热炉中，在 100℃ 通入空气烘干 30min，再升温至 500℃ 灼烧 4h，然后将温度降至 400℃，用氮气置换 10min 后，再通入氢气还原 9h。再用氮气置换 10min。即得到黑褐色钯-6201 催化剂。

A.1.3.2 除烃空气的检验

除烃净化空气装置通过室内空气或空气钢瓶，炉温升至 450~500℃，温度恒定 2h 后，取除烃净化空气至色谱柱 (5.3) 测定，总烃含量 (含氧峰) $\leq 0.4\text{mg}/\text{m}^3$ (以甲烷计)，或取除烃净化空气至 GDX-502 柱色谱测定无峰，即认为除烃完全。

A.2 用高纯氮气和高纯氧气制备除烃空气

A.2.1 试剂和材料

A.2.1.1 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$

A.2.1.2 高纯氧气：纯度 $\geq 99.999\%$

A.2.1.3 玻璃针筒：100ml，若干。

A.2.2 操作步骤

A.2.2.1 除烃空气的制备

按 4: 1 的体积比抽取高纯氮气 (A.2.1.1) 和高纯氧气 (A.2.1.2) 于 100 ml 玻璃针筒 (预先放入一片硬质聚四氟乙烯小片) 中, 混匀。

A.2.2.2 除烃空气的检验

取除烃空气 (A.2.2.1) 至色谱柱 (5.3) 测定, 总烃含量 (含氧峰) $\leq 0.4\text{mg/m}^3$ (以甲烷计), 或取除烃空气 (A.2.2.1) 至 GDX-502 柱色谱测定无峰, 即认为除烃完全。
