

# 环境监测中非甲烷总烃分析方法的优化

殷悦

中国石化塔河炼化有限公司 新疆 阿克苏 842000

**摘要:**某化工厂在用于测定环境空气、污染源有组织、污染源无组织废气等非甲烷总烃的气相色谱仪器有两台。起初2台仪器上建立方法时标准曲线浓度范围都是一致的,在进行样品分析时经常出现数据有偏差,因此,对两台色谱仪测定非甲烷总烃方法进行原因分析和分析方法进一步优化。最终验证其标气误差与实际样品误差均符合分析要求范围;两台色谱仪加标回收率、检出限均满足分析方法要求。确保了分析数据的一致性和准确性,提高了分析效率。

**关键词:**环境监测;气相色谱仪;非甲烷总烃;回收率准确性

## 引言

非甲烷总烃(NMTH)指除甲烷以外的所有可挥发的碳氢化合物(其中主要是C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)的总和。本文实验方法采用的是双柱气体直接进样,以高纯氮气为底气的甲烷作为标准气体,实验过程适合环境空气、污染源有组织、污染源无组织排放废气等非甲烷总烃的测定。

在环境保护和大气污染治理的严峻形势下,挥发性有机化合物(VOCs)作为形成PM<sub>2.5</sub>和O<sub>3</sub>的关键前体物,其在大气中的浓度和排放特征成为了学术界和公众关注的焦点。而非甲烷总烃(NMHC)是作为表征VOCs的重要指标之一。在环境监测作业计划中能用于HJ604-2017环境空气空气中总烃、甲烷和非甲烷的测定,也能用于HJ38-2017污染源有组织、无组织排放废气监控点总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定。由于环境监测计划中采样点位的不同,监测到非甲烷总烃的浓度不同。经常出现分析结果误差较大、精密度不好的现象,在两台色谱仪上分开建立低浓度与高浓度分析方法,确定了根据具体不同浓度的样品选择相应的色谱仪进行分析。

## 1 仪器和方法

### 1.1 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(结果以碳计)。

### 1.2 仪器设备

除烃空气:总烃含量(含氧峰 $\leq 0.40\text{mg}/\text{m}^3$ 以甲烷计)

标准稀释气:高纯氮气或除烃氮气,纯度 $\geq 99.999\%$

气相色谱仪:GC2010PIus和GC456SCION,具氢火焰离子化检测器。

进样口温度:150°C

柱温:60°C

检测器温度:150°C

### 1.3 检测方法

本标准规定了测定环境空气中以及固定污染源废气中总烃、甲烷和非甲烷总烃的直接进样-气相色谱法。适用于HJ604-2017环境空气空气中总烃、甲烷和非甲烷的测定、也适用于HJ38-2017污染源有组织、无组织排放废气监控点总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 标准气分析结果对比

在GC2010PIus(低浓度曲线):分别用5个浓度的校准气体系列,该校准曲线的浓度分别为0.625mg/m<sup>3</sup>、1.25mg/m<sup>3</sup>、2.50mg/m<sup>3</sup>、5.00mg/m<sup>3</sup>、10.0mg/m<sup>3</sup>。

在SCION 456-GC(高浓度曲线)分别用5个浓度的校准气体系列,该校准曲线的浓度为50mg/m<sup>3</sup>、100mg/m<sup>3</sup>、200mg/m<sup>3</sup>、400mg/m<sup>3</sup>、800mg/m<sup>3</sup>。

为了确认GC2010PIus和GC456SCION两台气相色谱仪分析结果的准确性,用已知浓度7.50mg/m<sup>3</sup>和85.0mg/m<sup>3</sup>的标准气体进行分析,实验结果见表1。

表1 标准气体分析结果表

标气标准值 mg/m <sup>3</sup>	GC2010PIus(低浓度)		GC456SCION(高浓度)	
	测量值mg/m <sup>3</sup>	示值误差mg/m <sup>3</sup>	测量值mg/m <sup>3</sup>	示值误差mg/m <sup>3</sup>
7.50	7.49	-0.01	7.40	-0.10
	7.55	0.05	7.43	-0.07

续表:

标气标准值 mg/m <sup>3</sup>	GC2010Plus (低浓度)		GC456SCION (高浓度)	
	测量值mg/m <sup>3</sup>	示值误差mg/m <sup>3</sup>	测量值mg/m <sup>3</sup>	示值误差mg/m <sup>3</sup>
7.50	7.45	-0.10	7.51	0.01
	7.40	-1.33	7.38	-0.12
	7.55	0.05	7.52	0.05
	7.52	0.02	7.48	0.02
相对误差 (%)	0.13		0.67	
85.0	55.0	-30.0	82.0	-0.82
	60.2	-24.8	81.9	0.82
	61.7	-23.3	80.7	-0.82
	52.2	-32.8	82.0	2.11
	61.9	-33.9	81.6	0.70
	57.6	-37.4	83.6	-1.41
相对误差 (%)	35.8		3.52	

从表1中的结果可以看到, 两台仪器对标准气进行分析时, GC2010Plus色谱仪上方法测定7.50mg/m<sup>3</sup>标准气则能在误差范围之内。而测定85.0mg/m<sup>3</sup>的标准气, 6组平行实验相对误差为35.8%, 超出了方法HJ604-2017和HJ38-2017要求的非甲烷总烃的平均值在50mg/m<sup>3</sup>~500mg/m<sup>3</sup>, 相对误差的95%置信上限应小于或等于35%。低浓度曲线在较高浓度区域的预测值偏低, 产生了负的误差, 不能准确反映高浓度样品的真实值。为了避免这种误差, 使

用GC456SCION标准曲线进行测定7.50mg/m<sup>3</sup>和85.0mg/m<sup>3</sup>的相对误差均在误差范围之内, 确保了分析数据的准确性和可靠性<sup>[1]</sup>。

### 2.2 实际样品结果对比

为了确认两台仪器的实际样品分析准确性, 对地区环保实验室对公司厂界环境空气连续十次现场采样的分析结果与两台仪器的实际分析结果进行了结果比对, 分析结果见表2。

表2 两台色谱仪分析实际样品分析结果表

地区环保局实验室结果 mg/m <sup>3</sup>	GC2010Plus (低浓度)		GC456SCION (高浓度)	
	测量值mg/m <sup>3</sup>	相对误差%	测量值mg/m <sup>3</sup>	相对误差%
36.5	28.0	23.3	37.4	2.46
45.3	33.3	26.5	45.2	0.22
44.5	40.0	10.1	43.2	2.90
25.6	23.0	7.81	24.7	3.50
30.7	25.5	16.9	31.7	3.25
25.9	20.0	22.8	24.8	4.20
20.0	17.8	11.0	20.2	1.00
38.8	30.9	20.4	39.1	1.80
51.0	45.0	11.8	49.9	4.10
49.8	45.1	9.43	48.6	2.40
相对误差超出 20%统计次数	4		0	

从表2得知: 实验室GC2010Plus色谱仪最大相对误差方法规定的大于20%的就有4次, 最大超差值达到26.5%, 超出了方法HJ604-2017和HJ38-2017要求的非甲烷总烃的平均值小于50mg/m<sup>3</sup>, 相对误差的95%置信上限应小于或等于20%。低浓度曲线在较高浓度区域的预测值偏低, 不能准确反映高浓度样品的真实值。实验

室GC456SCION色谱仪的分析结果相对误差整体是符合HJ38-2017分析要求的, 与地区环保局实验室结果相近, 而且分析结果也正负差值均有, 还可以通过增加测量次数、使用多个仪器进行比对等方式来提高测量的准确性和可靠性<sup>[2]</sup>。

### 2.3 方法检出限验证结果与分析

当进样体积为1.0ml时,本标准测定总烃、甲烷的检测限为0.006mg/m<sup>3</sup>测定下限为0.24mg/m<sup>3</sup>;非甲烷总烃的检测限为0.07mg/m<sup>3</sup>,测定下限为0.28mg/m<sup>3</sup>。

取除烃空气(含氧峰 ≤ 0.40mg/m<sup>3</sup>)分别注入甲烷柱和总烃柱色谱仪,分别测定6组数据,其结果见表3、表4。

表3 GC2010Plus(低浓度)色谱法检测限

序号	总烃浓度mg/m <sup>3</sup>	甲烷浓度mg/m <sup>3</sup>
1	0.34	0.34
2	0.33	0.33
3	0.23	0.23
4	0.36	0.36
5	0.24	0.24
6	0.24	0.34
平均值mg/m <sup>3</sup>	0.29	0.31
检出限mg/m <sup>3</sup>	0.07	0.07

表4 GC456SCION(高浓度)色谱法检测限

序号	总烃mg/m <sup>3</sup>	甲烷mg/m <sup>3</sup>
1	0.38	0.33
2	0.37	0.40
3	0.32	0.34
4	0.36	0.32
5	0.34	0.39
6	0.38	0.40
平均值mg/m <sup>3</sup>	0.38	0.36
检出限mg/m <sup>3</sup>	0.07	0.07

确认结果:通过以上表3,表4测试数据说明GC2010Plus色谱仪与GC456SCION色谱仪检出限均满足分析方法标准规定的0.07mg/m<sup>3</sup>。

#### 2.4 加标回收率结果与分析

两种分析仪器进行加标回收率验证,已知总烃标准气浓度10mg/m<sup>3</sup>,甲烷标准气浓度6.25mg/m<sup>3</sup>测试结果见表5。

表5 色谱仪加标回收率测试结果

测定次数	GC2010Plus 甲烷mg/m <sup>3</sup>	GC456SCION 甲烷mg/m <sup>3</sup>	GC2010Plus 非甲烷总烃mg/m <sup>3</sup>	GC456SCION 非甲烷总烃mg/m <sup>3</sup>
1	9.89	9.90	5.89	5.90
2	9.90	10.15	6.06	6.10
3	9.80	9.94	5.98	6.04
4	9.87	10.2	5.95	6.33
5	9.94	10.1	6.00	6.12
6	9.78	9.80	5.90	6.10
平均值mg/m <sup>3</sup>	9.86	10.1	5.96	6.10
加标浓度值mg/m <sup>3</sup>	10.00	10.00	6.25	6.25
加标回收率%	98.6	101	95.3	97.6

对两台色谱仪进行加标回收率证测试,测试结果加标回收率95.3%~101%能满足分析方法回收率90%~110%<sup>[3]</sup>。

### 3 结论

色谱仪GC2010Plus上建立的低浓度分析方法整体是符合HJ604-2017标准分析要求的,用于测定厂界环境大气、恶臭治理装置出口等采样点非甲烷总烃的分析。色谱仪GC456SCION上建立的高浓度分析方法整体是符合HJ38-2017标准分析要求的。用于测定恶臭治理装置进口、烟气废气排放等高浓度非甲烷总烃分析,含量在曲

线范围内的不需要进行稀释直接进样分析,提高了分析数据的准确性和可靠性。

#### 参考文献

- [1]李友发,曹琴琴.固定污染源非甲烷总烃监测方法的研究与应用[D].中国环境科学研究院,2021.33(1):110,112
- [2]章水明,周正.非甲烷总烃测定的若干问题探讨[J].环境与发展,2019,31(1):109,111.
- [3]刘佳岱,刘彦辉,贺雅萱.非甲烷总烃测定中干扰问题的探究[J].科技风,2019(36):110,114.