

关于非甲烷总烃测定的若干问题

李哲民

(大连市环境监测中心, 大连 116023)

【摘要】本文总结了非甲烷总烃测定国内外相关方法标准及进展, 并就实际工作中遇到的若干问题进行探讨及建议。研究指出, 从目前非甲烷总烃测定国内外相关方法标准及进展看, 在实际工作中从非甲烷总烃的定义到测试方法及结果评价都存在一定分歧与异议, 建议尽快制定和颁布环境空气中非甲烷总烃的环境质量标准。**【关键词】**非甲烷总烃; 测定; 问题

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1673-288X(2015)01-0181-03

非甲烷总烃(NMHC)指除甲烷以外的碳氢化合物的总称。大气中的非甲烷总烃超过一定浓度, 除直接危害人体健康, 经日光照射在一定条件下还能产生光化学烟雾, 对环境和人类造成危害^[1]。本文将对非甲烷总烃实际测定工作中遇到的一些问题进行探讨和商榷。

1 非甲烷总烃测定国内外相关方法标准

1.1 国内方法标准

目前国内现行的关于非甲烷总烃测定的国标方法只有《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ/T38-1999)^[2], 是由华东理工大学环境工程研究所负责起草, 原国家环境保护总局于1999年8月18日发布, 2000年1月1日实施。该分析方法适用于固定污染源有组织 and 无组织排放的非甲烷总烃(NMHC)测定。在该标准规定的条件下所测得的非甲烷总烃, 是于气相色谱氢火焰离子化检测器有明显响应的除甲烷外碳氢化合物总量, 以碳计。用双柱双氢火焰离子化检测器气相色谱仪, 注射器直接进样, 分别测定样品中的总烃和甲烷含量, 以两者之差得非甲烷总烃含量。同时以除烃空气求氧的空白值, 以扣除总烃色谱峰中的氧峰干扰。

环境空气中的非甲烷总烃测定暂无国标方法。相关的标准方法仅有《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》(HJ604-2011)^[3], 仅适用于环境空气中总烃的测定。其原理与《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ/T38-1999)中总烃的测定原理近似。

《空气和废气监测分析方法》(第四版)^[4]中非甲烷总烃的测定方法共有3种。其中用气相色谱仪分别测定空气中总烃及甲烷的含量, 两者之差作为非甲烷总烃含量这个原理的方法有2个, 均采用双柱单氢火焰离子化检测器气相色谱仪测定。其中1个方法以氮气作为载气测定总烃, 用除烃后的净化空气求出氧的空白值, 从总

烃峰中扣除氧的干扰; 另一个方法以除烃后的净化空气为载气, 直接消除氧的干扰。第3种方法是采用吸附采样管在常温下采集空气中的非甲烷总烃, 热解吸采样管, 用氮气将解吸后的非甲烷总烃导入气相色谱仪, 用火焰离子化检测器测定。

1.2 国外方法标准

国外相近的同类方法标准有 EPA method 25^[5], EPA method TO-12^[6], ISO 14965: 2000^[7]。

EPA method 25为《以碳计总气态非甲烷有机物的测定》, 和国内非甲烷总烃所指的范围不同, 非甲烷总烃指除甲烷以外的碳氢化合物, 而非甲烷有机物指除甲烷以外的有机物, 包括碳氢化合物及其衍生物, 其范畴要大于非甲烷总烃的定义。该方法适用于固定污染源排气中总气态非甲烷有机物的测定, 采用自动半连续非甲烷有机物分析器, 其排气管道采样系统包括可加热管路、可加热过滤器、冷阱、流量控制系统及真空样品罐。采样时烟气通过可加热的过滤器后, 非甲烷有机物被吸收在冷阱和最后的样品罐中, 然后分别对冷阱和样品罐进行分析, 最后把分析结果加和。分析步骤基本上都是将非甲烷有机物催化氧化为二氧化碳, 再将二氧化碳加氢气催化还原为甲烷, 通过氢火焰离子化检测器测定。

EPA method TO-12为《低温预富集直接氢火焰离子化检测法测定环境空气中非甲烷有机物》, 也是测定非甲烷有机物。其方法适用于环境空气中非甲烷有机物的测定, 是用玻璃微珠采样管冷阱采集样品, 热气化后直接用氢火焰离子化检测器测定。

ISO 14965: 2000方法与EPA method TO-12方法基本相同。

2 非甲烷总烃测定的进展

张文磊^[8]等人用改进的气相色谱仪, 采用十通阀一

作者简介: 李哲民, 环境专业研究生, 工程师, 在大连市环境监测中心从事实验室分析工作

引用文献格式: 李哲民. 关于非甲烷总烃测定的若干问题 [J]. 环境与可持续发展, 2015, 40(1): 181-183.

次进样双柱并联单 FID 检测的流程优化方案, 结果满足总烃和非甲烷总烃的检测要求, 最低检出浓度为 0.2 ng/mL。该分析方法采用单 FID 配置, 消除双 FID 因 FID 的灵敏度差异性引起的误差。同时改进的色谱仪还具有操作简单、工作效率高、准确性好的优点。

3 非甲烷总烃测定工作中的问题

非甲烷总烃测定工作中存在的问题主要有:

(1) 依据《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)^[9]及《大气污染物综合排放标准详解》^[10], 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。而在《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ/T38-1999) 中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”。由此非甲烷总烃的定义存在一定分歧, 根据 FID 的工作原理以及实际的废气排放情况, 以第一种定义较为恰当。但有一个问题值得注意, 碳数较高的烃在排气筒内温度较高时是气态, 但采集回来温度降到室温时可能变为液态, 必要时对样品进行加热后分析。

(2) 《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ/T38-1999) 中 9.2.1 采用校准曲线法定量分析时, 当使用的标准气系列用高纯氮气配制, 则标准系列的总烃峰不含氧峰, 但在做具体样品时, 应把总烃峰高扣除氧峰后再根据回归方程计算总烃的浓度, 而不应按方法中公式那样直接根据回归方程计算。9.3.1 中提到“将室温下采气体积换算为标准状态下干采气体积, 并以此校正 9.2.1 和 9.2.2 计算的实测浓度”, 对此存有异议, 将标准样品从 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 换算成 mg/m^3 时, 用到了 22.4 这个参数, 这个参数本身就是标准状态下 1 mol 气体的体积, 所以换算成 mg/m^3 时已经是标态下的浓度, 由此得到的测定结果也已是标态下的浓度, 但不是干采气的浓度。11.3 中提到“若使用的标准气和样品气均用净化空气配制, 则不需要再考虑扣除氧峰的干扰问题。”对此存有异议, 当用校准曲线法时, 这么说是正确的, 当采用单点比较法时, 标准气和样品气的氧峰是同样大小的, 再按比例计算就会带来误差, 所以不能简单的认为“不需要再考虑扣除氧峰的干扰问题”。

(3) HJ/T 38-1999 和 HJ 604-2011 中都涉及到总烃标准曲线的绘制, 原理大致相同, 但所用标气不同, 前者采用甲烷和丙烷混合, 结果以碳计, 后者则只用甲烷标气绘制标准曲线, 结果以甲烷计。相同的原理不同的方法绘制的总烃曲线, 经实际样品检验 2 种方法基本是等效的^[11]。

(4) 目前还没有环境空气中非甲烷总烃测定的国标方法, 当遇到此类样品时, 建议参照 HJ/T38-1999 中

无组织排放的方法测定。

(5) HJ/T38-1999 中结果要求以碳计, 但 HJ604-2011 中总烃的结果要求以甲烷计, 《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 中未提到非甲烷总烃结果以何种物质计, 造成目前在这个问题上存在争议, 因此建议统一以碳计。

(6) 结果评价执行《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 中的有关规定, 其非甲烷总烃的排放浓度限值见表 1, 而该标准中最高允许排放速率限值则过于宽松^[12], 建议对其进行修订, 适当从严。若有行业排放标准应按照行业排放标准执行, 如《橡胶制品工业污染物排放标准》(GB27632-2011)、《储油库大气污染物排放标准》(GB 20950-2007)、《汽油运大气污染物排放标准》(GB20951-2007)、《加油站大气污染物排放标准》(GB 20952-2007) 等。

表 1 《大气污染物综合排放标准》中
非甲烷总烃排放限值

非甲烷总烃	有组织排放最高允许排放浓度 (mg/m^3)	无组织排放监控浓度限值	
		监控点	浓度 (mg/m^3)
现有污染源	150 (使用溶剂汽油或其他混合烃类物质)	周界外浓度最高点	5.0
新污染源	120 (使用溶剂汽油或其他混合烃类物质)	周界外浓度最高点	4.0

(7) 建议尽快颁布与《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》(HJ604-2011) 配套的总烃环境质量标准, 以便于进行评价。

(8) 实际工作中环境空气非甲烷总烃的样品为数不少, 但目前仅有河北省颁布了地方标准《环境空气质量非甲烷总烃限值》(DB13/1577-2012)^[13], 标准限值见表 2, 国内关于这方面的评价通常采用《大气污染物综合排放标准详解》中推荐的 $2.0\text{mg}/\text{m}^3$, 这方面国家环境质量的缺失给工作带来诸多不便, 因此建议尽快颁布环境空气中非甲烷总烃的环境质量标准。

表 2 环境空气中非甲烷总烃浓度限值

项目	一级标准	二级标准
1 小时平均浓度限值, mg/m^3 (标准状态)	1.0	2.0

4 研究小结

非甲烷总烃 (NMHC) 在大气中超过一定浓度, 除直接危害人体健康, 经日光照射在一定条件下还能产生光化学烟雾, 对环境 and 人类造成危害。本文在总结了非甲

烷总烃测定国内外相关方法标准及进展的基础上, 针对实际工作中遇到的若干问题进行探讨并提出相关的政策建议。研究指出, 从目前非甲烷总烃测定国内外相关方法标准及进展看, 在实际工作中从非甲烷总烃的定义到测试方法及结果评价都存在一定分歧与异议, 建议尽快制定和颁布环境空气中非甲烷总烃的环境质量标准。主要政策建议如下:

(1) 建议明确定义。依据《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)及《大气污染物综合排放标准详解》的定义较为恰当, 即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。但对于碳数较高的烃在排气筒内温度较高时是气态, 采集回来温度降到室温时可能变为液态, 必要时对样品进行加热后分析。

(2) 关于测定方法, 目前还没有环境空气中非甲烷总烃测定的国标方法, 当遇到此类样品时, 建议参照 HJ/T38-1999 中无组织排放的方法测定。

(3) 关于非甲烷总烃结果以何种物质计问题, 建议统一以碳计, 消除 HJ/T38-1999 中结果要求以碳计, 而 HJ604-2011 中总烃的结果要求以甲烷计, 《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 中未提到所造成的争议。

(4) 结果评价执行《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 中的有关规定的标准中最高允许排放速率限值则过于宽松, 建议对其进行修订, 适当从严。若有行业排放标准应按照行业排放标准执行。

(5) 为了便于进行结果评价, 建议尽快颁布与《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》(HJ604-2011) 配套的总烃环境质量标准。

(6) 建议尽快颁布环境空气中非甲烷总烃的环境质

量标准。在这方面国家环境质量标准的缺失给目前工作带来了诸多不便。目前仅有河北省颁布了地方标准《环境空气质量 非甲烷总烃限值》(DB13/1577-2012)。国内关于这方面的评价通常采用《大气污染物综合排放标准详解》中推荐的 $2.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。

参考文献:

- [1] 林琳, 张锦纯, 叶剑锋. 大气中甲烷、总烃及非甲烷总烃监测分析方法的探索 [J]. 分析测试技术与仪器, 2012, 18(004): 217-221.
- [2] 国家环境保护总局. HJ/T38-1999 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- [3] 国家环境保护部. HJ 604-2011 环境空气 总烃的测定 气相色谱法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [4] 国家环境保护总局. 《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 585-593.
- [5] U. S. EPA Method 25. DETERMINATION OF TOTAL GASEOUS NONMETHANE ORGANIC EMISSIONS AS CARBON [S]. U. S.: EPA, February 2000.
- [6] U. S. EPA Method TO-12. METHOD FOR THE DETERMINATION OF NON-METHANE ORGANIC COMPOUNDS (NMOC) IN AMBIENT AIR USING CRYOGENIC PRECONCENTRATION AND DIRECT FLAME IONIZATION DETECTION(PDFID) [S]. U. S.: EPA, March 1999.
- [7] ISO 14965: 2000. Air quality - Determination of total non-methane organic compounds - Cryogenic preconcentration and direct flame ionization detection method [S]. ISO. 2000.
- [8] 张文磊, 李铃, 李宏. 改进的非甲烷总烃测定气相色谱仪 [J]. 北方环境, 2011, 4: 121.
- [9] 国家环境保护局. GB16297-1996 大气污染物综合排放标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [10] 国家环境保护局科技标准司. 大气污染物综合排放标准详解 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [11] 陈军, 乐小亮, 何娟. 非甲烷总烃测定中若干问题的研究 [J]. 中国环境监测, 2013, 29(5).
- [12] 张志峰, 刘亚军. 非甲烷总烃废气排放执行标准的探讨 [J]. 环境科技, 2014, 27(1): 75-77.
- [13] 河北省环境保护厅, 河北省质量技术监督局. DB13/1577-2012 环境空气质量 非甲烷总烃限值 [S]. 河北: 2012.

Several Problems on Determination of Non-methane Hydrocarbons

LI Zhemin

(Dalian Environmental Monitoring Center, Dalian, 116023)

Abstract: This paper summarized the measure methods which include both Chinese national standards and international standards of how to determine the concentration of Non-methane Hydrocarbons (NMHC) and some problems and suggestions in practical work were discussed. The research indicates that, from the current domestic and foreign relevant methods to measure of Non-methane Hydrocarbons (NMHC) standards and progress, in the practical work from the definition of Non-methane Hydrocarbons (NMHC) to its test method, and the evaluation of the results have some differences and dissent, and this paper puts forwards the suggestion that the environmental quality standards the Non-methane Hydrocarbons (NMHC) should be promulgated as soon as possible.

Keywords: non-methane hydrocarbons; determination; problems