

非甲烷总烃浓度计算方法探讨

陈俊仙 杨群 周佳欣

(四川泰安生科技咨询有限公司,成都 610041)

摘要：目的 测定非甲烷总烃浓度时，探讨非甲烷总烃的质量浓度的正确计算方式。**方法** 采用气相色谱测定空气中非甲烷总烃的含量，比较几种计算方法出现的差异，并对计算结果进行分析。**结果** 非甲烷总烃的浓度计算结果出现的差异，主要是由氧峰面积引起的。在拟合总烃线性回归方程时，若扣除氧峰面积，则样品中总烃质量浓度同样需要扣除氧峰面积；若不扣除氧峰面积，则样品中总烃质量浓度也不扣除氧峰面积。**结论** 同一浓度的样品，非甲烷总烃浓度的计算方法不同，结果差异很大。选用正确的非甲烷总烃的计算方法，避免出现错误结果，是我们必须重视的问题。

关键词：非甲烷总烃；气相色谱；计算

Discussion on calculation method of non-methane total hydrocarbon concentration

Jun-xian Chen Qun Yang Jia-xing Zhou

(Sichuan Taiansheng Technology Consulting Co. Ltd.)

Abstract : Objective When determining the concentration of non-methane total hydrocarbons, the correct calculation method for the mass concentration of non-methane total hydrocarbons is discussed. **methods** Determination of non-methane total hydrocarbons in air by gas chromatography. Compare the differences between several calculation methods and analyze the calculation results. **Results** The calculation error of the concentration of non-methane total hydrocarbons is mainly caused by the calculation method of the total hydrocarbon concentration. The linear regression equation for total hydrocarbons does not deduct the oxygen peak area. There are three kinds of errors in calculating the total hydrocarbon mass concentration. The correct calculation method is the peak area of the total hydrocarbons in the sample and the oxygen peak area is not subtracted. **Conclusion** For the same concentration of samples, the calculation method of non-methane total hydrocarbon concentration is different, and the results are quite different. The correct non-methane total hydrocarbon calculation method is used to avoid the wrong result, which is a problem that must be highly valued.

Key words : Non-methane total hydrocarbon. Gas chromatography. Calculation

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 $C_2 \sim C_8$)^[1]。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，对环境和人类造成危害^[2]。

目前我国发布的测定固定污染源废气及环境空气中总烃、甲烷和非甲烷总

烃的标准方法有两个^[3, 4]，均采用双柱单氢火焰离子化检测器的气相色谱法分别测出总烃和甲烷的含量，两者之差为非甲烷总烃的含量（以碳计）。总烃信号包含所有烃类有机物和氧气，计算方法是否扣除氧气峰面积将直接影响非甲烷总烃的计算结果。本文探讨非甲烷总烃浓度的计算方法^[5, 6]，并对计算结果进行比较，找出正确的计算方法。

1. 材料和方法

1.1 仪器和设备

GC7900 气相色谱仪(上海天美科学仪器有限公司)；氢火焰离子检测器；色谱柱填充柱：甲烷柱，固定相，GDX-502 5m×3mm，内填充粒径 180~250 μ m (60-80 目)；总烃柱，固定相，玻璃微珠 0.5m×3mm，内填充粒径 180~250 μ m (60-80 目)；100mL 注射器；1L 采气袋；真空气体采样箱；1mL 六通进样阀。

1.2 试剂及耗材

除烃空气（四川中测标物科技有限公司）：氧气含量 21.1×10^{-2} mol/mol 平衡气为氮气；甲烷标准气（四川中测标物科技有限公司）：甲烷含量为 100×10^{-6} mol/mol。

1.3 实验的气相色谱测定条件

色谱柱温 50 $^{\circ}$ C，气化室温度 150 $^{\circ}$ C，检测室温度 200 $^{\circ}$ C，柱流量 1.0mL/min，尾吹气（N₂）流量 44mL/min，燃烧气（H₂）流量 14.4mL/min，助燃气（空气）流量 22 mL/min。

1.4 非甲烷总烃的检出限

当进样体积为 1.0mL 时，测定总烃、甲烷的方法检出限均为 0.06mg/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 0.07mg/m³(以碳计)；测定下限为 0.248mg/m³(以碳计)。

1.5 标准系列

取甲烷标准气(100 μ mol/mol)1.0mL、2.0mL、4.0mL、8.0mL、16.0mL、20.0mL 于 6 个 100mL 的全玻璃材质注射器中，用除烃空气稀释至 100mL，摇匀，配置成含甲烷 1.0 μ mol/mol、2.0 μ mol/mol、4.0 μ mol/mol、8.0 μ

moL/moL、16.0 μ moL/moL、20.0 μ moL/moL 标准系列。

2.计算结果及讨论

2.1 标准色谱图

样品中烃类有机物进入气相色谱，当载气（氮气）携带样品进入总烃色谱柱和甲烷色谱柱，采用氢火焰离子检测器检测。总烃色谱柱分离出总烃，总烃峰面积 S_2 包含所有烃类有机物以及氧气的响应值^[7]；如果样品是除烃空气，则总烃的峰面积 S_0 只包含氧气的响应值。从甲烷色谱柱分离出甲烷和氧气，分别得到甲烷峰面积 S_3 和氧气峰面积。

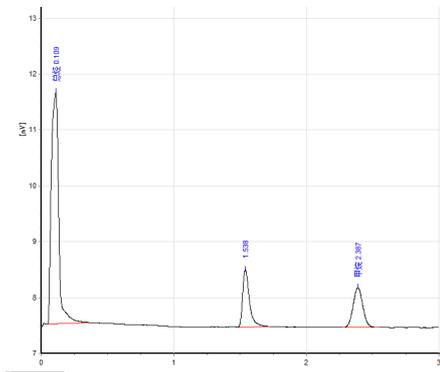


图 1.测定总烃、甲烷、氧气的色谱分离图

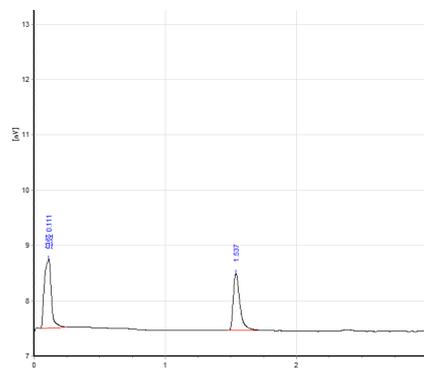


图 2. 测定除烃空气色谱分离图



图 3.总烃柱上的总烃峰



图 4. 总烃柱上的氧峰

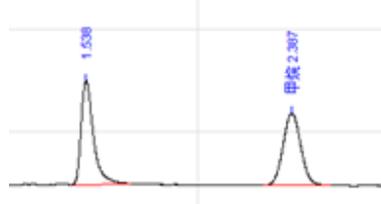


图 5.甲烷柱上的氧峰和甲烷峰

2.2 浓度与面积的线性回归方程

设总烃峰面积 S_2 ，除烃空气峰面积 S_0 ，总烃峰面积与除烃空气峰面积之差 S_1 ($S_1=S_2-S_0$)，甲烷峰面积 S_3

2.2.1 总烃的线性回归方程的选择

方程 A：总烃峰面积 S_2 扣除氧气峰面积 S_0 与浓度 C 作线性回归方程，故

S_1 与浓度 C 做线性回归方程: $S_1=aC+b$ 。

方程 B：总烃峰面积 S_2 不扣除氧气峰面积 S_0 与浓度 C 作线性回归方程，故回归方程： $S_2=aC+b$ 。

2.2.2 甲烷的线性回归方程的选择

甲烷峰面积 S_3 与浓度 C 做线性回归方程， $S_3=aC+b$ 。

2.3 总烃的计算方法及结果比较

2.3.1 总烃线性回归方程选择方程 A：在测定样品中总烃浓度 C 时，总烃的峰面积 S_2 扣除氧气峰面积 S_0 的差值 S_1 代入线性回归方程得出总烃浓度。

2.3.2 总烃线性回归方程选择方程 B：在测定样品总烃浓度时，存在如下三种计算方法^[6]：

方法一：总烃峰面积 S_2 减除烃空气峰面积 S_0 差值带入“方程 B”计算样品中总烃的含量 C_1 。

方法二：由总烃的峰面积 S_2 带入“方程 B”计算总烃含量 C_2 ，除烃空气中总烃的峰面积 S_0 带入“方程 B”计算除烃空气中总烃的含量 C_0 ，计算样品中总烃的含量为 C_2-C_0 。

方法三：不考虑除烃空气中总烃的峰面积 S_0 ，直接由样品中总烃峰面积 S_2 带入“方程 B”计算总烃浓度 C_2 。

样品中总烃浓度值比较 见表 1。

表 1.总烃浓度值比较表

方法	一	二	三
样品中总烃的浓度 μ moL/moL	$(S_1-b)/a$	S_1/a	$(S_2-b)/a$

2.4 非甲烷总烃的结果与讨论

以浓度为 1.0 μ moL/moL、2.0 μ moL/moL、4.0 μ moL/moL、8.0 μ moL/moL、16.0 μ moL/moL、20.0 μ moL/moL 甲烷和总烃标准系列为例，计算某一样品的实际测定结果来探讨非甲烷总烃浓度。测得除烃空气的峰面积 $S_0=3948$ ，总烃峰面积 $S_2=26298$ ，甲烷峰面积 $S_3=11272$ ，标准系列的总烃和甲烷峰面积见表 2。

表 2. 浓度与峰面积的关系表

浓度 (μ moL/moL)	1	2	4	8	16	20
----------------------	---	---	---	---	----	----

甲烷峰面积 S_3	3371	5892	11477	21082	42396	52791
总烃峰面积 S_2	7252	9780	15212	24615	45472	55542
$S_1 (S_2 - S_0)$	3304	5832	11264	20667	41524	51594

总烃线性回归方程按“方程 A”拟合： $S_1=2540.0C + 774.1$ ，拟合优度为 0.9998；甲烷线性回归方程： $S_3=2599.3C + 740.4$ ，拟合优度为 0.9998。

按“方程 A”计算得出样品的非甲烷总烃的质量浓度见表 3。

表 3.样品中非甲烷总烃浓度表

甲烷浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	总烃浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	非甲烷总烃浓度 (mg/m^3 以碳计)
4.052	8.494	2.38

总烃线性回归方程按“方程 B”拟合： $S_2=2540.0C + 4722.1$ ，拟合优度为 0.9998；甲烷线性回归方程： $S_3=2599.3C + 740.4$ ，拟合优度为 0.9998。

按“方程 B”的三种方法计算样品中非甲烷总烃的质量浓度见表 4。

表 4.三种方法的非甲烷总烃浓度比较表

测定方法	甲烷浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	总烃浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	非甲烷总烃浓度 (mg/m^3 以碳计)	相对偏差 (%)
方法一	4.052	6.940	1.55	35
方法二	4.052	8.799	2.54	6.8
方法三	4.052	8.494	2.38	0

由表 4 可见：按照“方法一”计算出的非甲烷总烃浓度 1.55mg/m^3 ，与标准值 2.380mg/m^3 之间的相对偏差为 35%，结果偏低。

按照“方法二”计算出的非甲烷总烃浓度 2.54mg/m^3 ，与标准值 2.38mg/m^3 之间的相对偏差为 6.8%，结果偏高。

按照“方法三”计算出的非甲烷总烃浓度 2.38mg/m^3 ，与标准值 2.38mg/m^3 之间的相对偏差为 0%，与标准值结果一致。

由此我们在计算非甲烷总烃浓度时，选择“方法三”进行计算。

3、结论

由上述实验数据分析可知：同一组数据选用不同总烃浓度的计算方法会导致非甲烷总烃计算值出现较大差异。选用正确的总烃浓度计算方法，是必须引起重视的问题。正确计算总烃和非甲烷总烃浓度的方法归纳如下：

- 3.1 非甲烷总烃质量浓度等于总烃浓度减去甲烷浓度。
- 3.2 计算总烃浓度采用“方程 A”：标准系列的总烃峰面积 S_2 扣除氧气峰面积 S_0 即 $S_2 - S_0$ 对浓度 C 进行回归分析，则计算样品中总烃浓度 C 时，必须采用样品中总烃的峰面积扣除氧气峰面积的差值代入回归方程计算结果。
- 3.3 计算总烃浓度采用“方程 B”：标准系列的总烃峰面积 S_2 （包括氧气峰面积 S_0 ）对浓度 C 做线性回归分析，则计算样品中总烃浓度 C 时采用“方法三”，直接由样品中总烃峰面积 S_2 （含氧气峰面积 S_0 ）代入回归方程计算总烃含量。
- 3.4 计算样品中甲烷浓度 C 时，样品中甲烷峰面积 S_3 代入甲烷的线性回归方程进行计算即可。

参考文献

- [1] 万婷婷，彭涛敬，景立新. 气相色谱检测甲烷非甲烷总烃的问题研究[J]. 中国环境检测, 2016, 32 (3) : 120-125
- [2] 朱志良. 关于非甲烷总烃作为职业病危害因素检测与评价的讨论[J]. 实用预防医学, 2015, 22 (10) : 1266-1267
- [3] 中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 38-2017 固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017
- [4] 中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 604-2017 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[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017
- [5] 殷悦, 杨勇. 环境大气非甲烷总烃结果偏差原因分析[J]. 化工管理, 2017, 4: 171
- [6] 向仲朝，廖成华，龚光隆. 回归计算要正确扣除空白值[J]. 中国环境检测，1990, 6(3): 62-63
- [7] 梁想. 应用双柱并联气相色谱仪检测非甲烷总烃的研究[J]. 环境资源与节能减灾 2013, 01: 129-130

作者简介：陈俊仙，职称技术员，专业应用化工技术，在四川泰安生科技咨询有限公司工作，[电子邮箱 1360261759@qq.com](mailto:1360261759@qq.com)，地址：四川省成都市武侯区石羊工业园招商处 2 楼。