



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 604-201□

代替 HJ 604-2011

环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定 气相色谱法

**Ambient air-Determination of methane, total hydrocarbons and nonmethane
hydrocarbons-Gas chromatography**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	2
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	6
11 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录）除烃空气的制备方法.....	7

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，规范环境空气中甲烷、总烃和非甲烷总烃的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中甲烷、总烃和非甲烷总烃的气相色谱/氢火焰离子化检测器法。

本标准是对《环境空气总烃的测定气相色谱法》（HJ 604-2011）的修订。

本标准首次发布于 2011 年，原起草单位为原常州市环境监测中心站。本次为第一次修订。修订内容如下：

——目标化合物从总烃扩展为甲烷、总烃和非甲烷总烃，结果以碳计。

自本标准实施之日起，《环境空气总烃的测定气相色谱法》（HJ 604-2011）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。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、苏州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、南通市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、常州市武进区环境监测站、南京市环境监测中心站、江阴市环境监测站、南京市溧水区环境监测站、苏州国环环境检测有限公司和南京白云化工环境监测有限公司。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定 气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中甲烷、总烃和非甲烷总烃的气相色谱法。

本标准适用于环境空气中甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定。

当进样体积为 1.0 ml 时，本方法测定环境空气中甲烷、总烃和非甲烷总烃的检出限（以碳计）均为 0.04 mg/m³，测定下限（以碳计）均为 0.16 mg/m³。

2 术语和定义

下列定义适用于本标准。

甲烷 methane

最简单的烃，分子式CH₄，是促成大气温室效应的气体之一，来源于自然产生和人类活动的排放。

总烃 total hydrocarbons

指在本标准规定的条件下，在氢火焰离子化检测器有响应的物质，是气态碳氢化合物（主要是C₂~C₈）及其衍生物的总和，以碳计。

非甲烷总烃 nonmethane hydrocarbons

总烃中除甲烷以外其他物质的总和，以碳计。

3 方法原理

使用取样设备采集气体样品储存于样品容器，从样品容器中取部分气体样品直接注入配置氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，分别用两根色谱柱测定总烃的含量和甲烷的含量（以碳计），两者之差即为非甲烷总烃的含量，同时用除烃空气代替样品，测定氧在总烃柱上的响应值，以便扣除空气中氧对总烃测定的正干扰。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 磷酸：ρ=1.75 g/ml。

4.2 磷酸溶液：c(H₃PO₄)=3.3 mol/L，量取 38 ml 磷酸（4.1），移入 100 ml 容量瓶中，用水稀释到标线，混匀。

4.3 除烃空气：在甲烷测定色谱柱上除氧峰外无其他烃类杂峰，或在总烃测定色谱柱上总烃含量（含氧峰）≤0.3 mg/m³（以碳计），直接购置，或自行制备（参见附录A）。

4.4 氮气中甲烷标准气体：10 μmol/mol，或定制的合适浓度有证甲烷标准物质。

4.5 燃烧气：氢气，纯度（体积分数）≥99.99%。

4.6 载气：氮气，纯度（体积分数）≥99.999%。

4.7 助燃气：空气，用净化管净化。

4.8 稀释气：高纯氮气，纯度≥99.999%，在总烃柱上应无明显响应。

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：1 ml 气密玻璃注射器或带 1 ml 定量管的进样阀。

5.3 色谱柱

5.3.1 总烃色谱柱

可使用填充柱或毛细管空柱

5.3.1.1 填充柱：材质为不锈钢或硬质玻璃，长 2 m，内径 4mm，内填充 60~80 目硅烷化玻璃微珠，或其他等效填充柱。

5.3.1.2 毛细管空柱：30m×0.53 mm 脱活毛细管空柱，或其他等效毛细管空柱。

5.3.2 甲烷分离色谱柱

可使用填充柱或毛细管空柱

5.3.2.1 填充柱：材质为不锈钢或硬质玻璃，长 2m，内径 4mm，内填充 60~80 目 GDX-502 或 GDX-104 担体，或其他等效填充柱。

5.3.2.2 毛细管柱：30 m×0.53 mm×25 μ m 多孔层开口管（PLOT）分子筛柱，或其他等效毛细管柱。

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 10 ml/min、毛细管柱约 4 ml/min）的载气通入，柱温升至 200℃老化约 24 h，然后将色谱柱接入色谱系统，待基线走平直为止。

5.4 采样容器：全玻璃材质注射器（1 ml、100 ml 等），其他采样容器经验证性能稳定、各项参数达到本标准中要求的也可采用。

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 100 ml 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 100 ml 样品，用衬有聚四氟乙烯膜的橡皮帽密封，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：100 ℃

柱温：80 ℃

检测器温度：150 ℃

载气：通过填充柱的氮气（4.6）高纯氮流量约 15~25 ml/min，通过毛细管甲烷柱氮气（4.6）流量约 8~10 ml/min。

燃烧气：氢气（4.5）流量约 30 ml/min。

助燃气：空气（4.7）流量约 300 ml/min。

尾吹气：氮气（4.6），通过毛细管柱的流量 15~25ml/min。

进样量：1.0 ml。

7.2 校准

7.2.1 标准系列的制备

用 100 ml 注射器（预先放入一片硬质聚四氟乙烯小片），用稀释气（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，例如，浓度分别为选定量程的 20%、40%、60%、80%、100%；亦可采用自动稀释装置配制标准系列，或者直接采用定制的标准系列。

7.2.2 标准曲线的建立

由低浓度到高浓度依次抽取 1.0 ml 标准系列（7.2.1），注入气相色谱仪，分别经总烃和甲烷柱分离、氢火焰离子化检测器检测。以甲烷含量（ $\mu\text{mol/mol}$ ）为横坐标，以其对应的响应值（峰面积）为纵坐标，分别建立总烃和甲烷的校准曲线。

7.2.3 标准色谱图

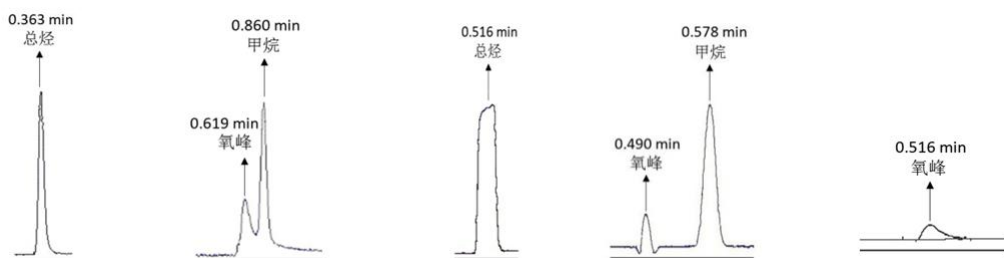
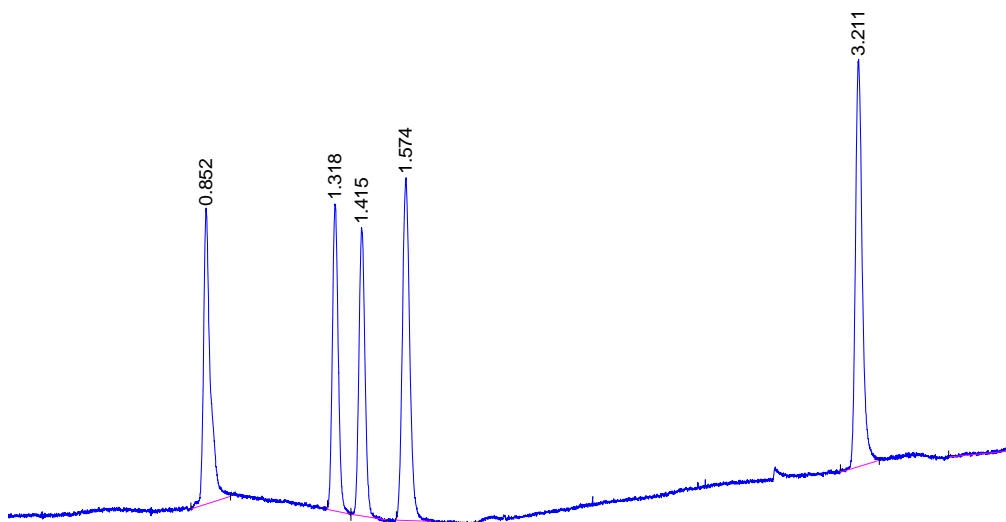


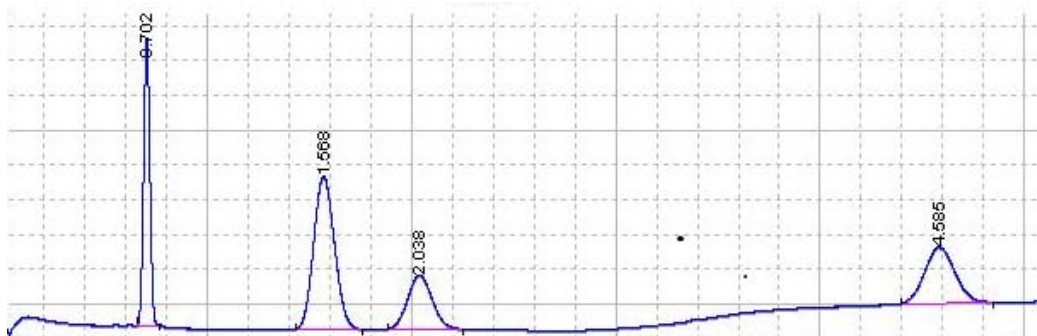
图 1 总烃（毛细管柱） 图 2 氧和甲烷（毛细管柱） 图 3 总烃（填充柱） 图 4 氧和甲烷（填充柱） 图 5 除烃空气（氧峰、总烃柱）

图 1~图 4 分别为在本标准规定的色谱条件下的标准色谱图，图 5 为除烃空气的色谱图。图 6 和图 7 分别为在本标准规定的色谱条件下，甲烷与乙烯等小分子的毛细管柱和填充柱的标准色谱图。



(甲烷 0.852 min; 乙烯 1.318 min; 乙炔 1.415 min; 乙烷 1.574 min; 丙烷 3.211 min)

图 6 甲烷在毛细管柱上的分离色谱图



(甲烷 0.702 min; 乙烯乙炔 1.568 min; 乙烷 2.038 min; 丙烷 4.535 min)

图 7 甲烷在填充柱上的分离色谱图

7.3 测定

取 1.0 ml 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 1：当样品浓度与标气浓度相近时，可进行单点定量计算。

7.4 氧峰测定

取 1.0 ml 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

样品中甲烷、总烃的质量浓度 ρ （以碳计），按照式（1）进行计算。
$$\rho = \frac{K \times \varphi \times 12}{22.4} \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中甲烷或总烃的质量浓度， mg/m^3 ；

φ ——从标准曲线上查得的样品中甲烷或总烃的摩尔分数（其中总烃计算时应扣除氧峰面积）， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

K ——样品的稀释倍数；

12——碳的摩尔质量， g/mol ；

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

非甲烷总烃浓度为总烃与甲烷浓度之差（三者浓度均以碳计）。

8.1.2 单点法

样品中甲烷、总烃的质量浓度 ρ （以碳计），按照式（2）进行计算。

$$\rho = \frac{\varphi \times A \times 12}{S_1 \times 22.4} \quad (2)$$

式中： ρ ——样品中甲烷或总烃的质量浓度（以碳计）， mg/m^3 ；

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

A ——样品的峰面积（总烃计算时应扣除氧峰面积）；

S_1 ——甲烷标准气体的峰面积。

非甲烷总烃浓度为总烃与甲烷浓度之差（以碳计）。

8.2 结果表示

结果小于 1 mg/m^3 时，保留至小数点后两位；当结果大于等于 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

填充柱测定总烃：5 家实验室分别对 1.07 mg/m^3 和 2.66 mg/m^3 的甲烷标准样品（以碳计）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%。

毛细管空柱测定总烃：6 家实验室分别对含甲烷浓度为 1.10 mg/m^3 、 5.36 mg/m^3 和 27.3 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： 0.19 mg/m^3 ， 0.23 mg/m^3 ， 1.58 mg/m^3 ；再现性限为： 0.22 mg/m^3 ， 0.40 mg/m^3 ， 1.86 mg/m^3 。以上结果均以碳计。

填充柱测定甲烷：6 个实验室对含甲烷浓度为 1.10 mg/m^3 ， 5.00 mg/m^3 和 10.4 mg/m^3 的统一气体样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：0.64%~6.10%，0.23%~4.14%，0.37%~2.60%；实验室间相对标准偏差分别为：2.68%，0.97%，0.76%；重现性限为： 0.14 mg/m^3 ， 0.32 mg/m^3 ， 0.48 mg/m^3 ；再现性限为： 0.15 mg/m^3 ， 0.32 mg/m^3 ， 0.50 mg/m^3 。

毛细管柱测定甲烷：6 个实验室对含甲烷浓度为 1.10 mg/m^3 ， 5.34 mg/m^3 和 27.3 mg/m^3 的统一气体样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.47%~6.51%，0.40%~2.46%，0.99%~1.99%；实验室间相对标准偏差分别为：2.22%，1.77%，1.37%；重现性限为： 0.17 mg/m^3 ， 0.28 mg/m^3 ， 1.12 mg/m^3 ；再现性限为： 0.17 mg/m^3 ， 0.38 mg/m^3 ， 1.47 mg/m^3 。

9.2 准确度

填充柱测定总烃：5 家实验室分别对 1.10 mg/m^3 和 2.66 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%。

毛细管空柱测定总烃：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，当加标后样品浓度为原样品浓度的 130%~260% 时，加标回收率范围为：84.6%~118%。

填充柱测定甲烷：6 个实验室对含甲烷浓度为 1.10 mg/m^3 、 5.00 mg/m^3 和 10.4 mg/m^3 的统一气体样品进行了测定，相对误差分别为：-4.08%~2.72%，-1.51%~0.76%，-0.73%~0.73%，相对误差最终值： $0.79\% \pm 2.7\%$ ， $-0.05\% \pm 1.0\%$ ， $-0.24\% \pm 0.8\%$ 。6 家实验室对甲烷浓度范围为 0.968 mg/m^3 ~ 1.07 mg/m^3 的环境空气样品进行了加标回收测试，当加标后样品浓度为原样品浓度的 180%~360% 时，加标回收率范围为：91.5%~106%。

毛细管柱测定甲烷：6 个实验室对含甲烷浓度为 1.10 mg/m^3 、 5.34 mg/m^3 和 27.3 mg/m^3 的统一气体样品进行了测定，相对误差分别为：-3.85%~4.76%，0.51%~4.13%，-0.64%~0.27%，相对误差最终值： $0.77\% \pm 6.0\%$ ， $0.98\% \pm 2.3\%$ ， $0.0\% \pm 1.6\%$ 。6 家实验室对甲烷浓度范围为 0.908

mg/m³~3.92 mg/m³的环境空气样品进行了加标回收测试，当加标后样品浓度为原样品浓度的6~10倍时，加标回收率范围为：82.2%~99.1%。

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的对应值相对偏差 $\leq 10\%$ ，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 $\leq 10\%$ 。

10.4 选用其他采样容器的，按照验证确定的采样方式、保存方式和保存时间，以及其他质量保证和质量控制措施执行。

11 注意事项

11.1 全玻璃材质注射器应当在使用之前充分洗净；对注射器作严格的气密性检查；全玻璃材质注射器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，全玻璃材质注射器需以衬有聚四氟乙烯薄膜的橡胶帽密封后枕头端向下垂直放置。

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。

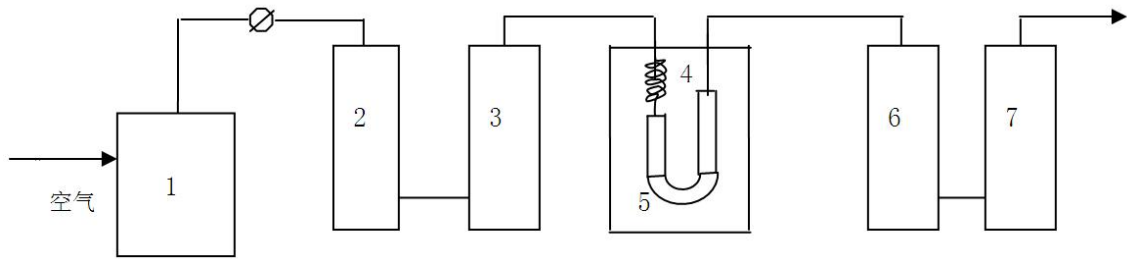
A. 1. 1. 3 碱石棉：AR。

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

高温管式炉或自制加热器，空压机或空气钢瓶，流量计，稳流阀，长 2 m，内径 4 mm 不锈钢一根。除烃空气装置图，见图 A.1。



1-无油压缩机；2-硅胶及 5A 分子筛；3-活性炭；4-1 m 预热管；
5-高温管式炉（450~500℃）；6-硅胶及 5A 分子筛；7-烧碱石棉

图 A. 1 除烃空气装置图（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 4 mm 的不锈钢管，内装 10g 催化剂钯-6201，床层高约 7~8 cm，在 U 型管前接 1 m 长，内径 4 mm 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 2 h，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 30 min，再升温至 500℃ 灼烧 4 h，然后将温度降至 400℃，用氮气置换 10 min 后，再通入氢气还原 9 h。再用氮气置换 10 min。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 2 h 后，取除烃空气至标准正文中给出的色谱柱测定，总烃含量（含氧峰） $\leq 0.3\text{mg}/\text{m}^3$ （以碳计），或至甲烷色谱柱测定除氧峰外无其他峰，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 全玻璃材质注射器：100 ml，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 全玻璃材质注射器 (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) 至标准正文中给出的色谱柱进行测定，总烃含量 (含氧峰) $\leq 0.3\text{mg/m}^3$ (以碳计)，或甲烷色谱柱测定除氧峰外无其他峰，即认为除烃完全。