

# 团 体 标 准

T/HAEPI 02—2025

## 环境空气 温室气体（二氧化碳、甲烷、一 氧化碳、氧化亚氮）的测定 罐采样/气相 色谱-氢离子火焰检测器/电子捕获检测器 联用法

Ambient air—Determination of greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>O)—Collected  
in canisters and analyzed by gas chromatography—hydrogen ion flame  
detector/electron capture detector combined method

（发布稿）

2025 - 04 - 01 发布

2025 - 04 - 01 实施



# 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	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 .....	4
9 质量保证和质量控制 .....	4
10 注意事项 .....	5



## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由河南省环境保护产业协会提出并归口。

本文件起草单位：河南省郑州生态环境监测中心、常州磐诺仪器有限公司、河南省环境保护产业协会大气污染防治专业委员会。

本文件主要起草人：石冰、唐诗、张航、王洒、广海军、王志远、上官林兴、张帅康、孙攀、孙小五、王坤朋、张书锋、刘玮娜。



# 环境空气 温室气体（二氧化碳、甲烷、一氧化碳、氧化亚氮）的测定 罐采样/气相色谱-氢离子火焰检测器/电子捕获检测器联用法

## 1 范围

本文件规定了测定环境空气中温室气体（二氧化碳、甲烷、一氧化碳、氧化亚氮）的罐采样/气相色谱-氢离子火焰检测器/电子捕获检测器联用法。

本文件适用于环境空气中二氧化碳、甲烷、一氧化碳、氧化亚氮四种温室气体的测定。

当进样体积为2.0 ml时，本方法测定检出限为：二氧化碳0.6 mg/m<sup>3</sup>、甲烷0.02 mg/m<sup>3</sup>、一氧化碳0.02 mg/m<sup>3</sup>、氧化亚氮0.01 mg/m<sup>3</sup>。测定下限为：二氧化碳2.4 mg/m<sup>3</sup>、甲烷0.08 mg/m<sup>3</sup>、一氧化碳0.08 mg/m<sup>3</sup>、氧化亚氮0.04 mg/m<sup>3</sup>。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 759 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法

## 3 方法原理

用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气样品，样品经自动进样器进样，通过定量环随载气经多阀路切换和多柱预分离导入气相色谱，其中二氧化碳、一氧化碳经甲烷转化炉转化为甲烷后，与甲烷均进入氢火焰离子化检测器检测，氧化亚氮用电子捕获检测器检测，根据色谱峰的保留时间定性，外标法定量。

## 4 试剂和材料

4.1 标准气体：二氧化碳（500 μmol/mol）、甲烷（5.10 μmol/mol）、一氧化碳（2.10 μmol/mol）、氧化亚氮（1.20 μmol/mol）4种有证标准气体，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0 MPa，根据证书保存。也可根据实际工作需要，使用其他浓度的有证标准气体，保存条件和保存时间参考有证标准气体证书。

4.2 载气：高纯氮气，纯度≥99.999%。

4.3 稀释气：高纯氮气，纯度≥99.999%。

4.4 燃烧气：氢气，纯度≥99.999%。

4.5 助燃气：空气，纯度≥99.999%。

## 5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：气相进样部分具备甲烷转化炉，转化效率应不低于95%；检测器部分具备氢火焰离子化检测器（FID）和电子捕获检测器（ECD）。

5.2 填充柱：使用HQ柱和5A分子筛填充柱，或其他等效的色谱柱。HQ柱，长度分别为1m、1.5m、3m，外径均为1/8英寸，不锈钢填充柱，填料为由苯乙烯或乙基乙烯苯等担体与交联剂二乙烯苯交联共聚的多孔聚合物；5A分子筛填充柱，长1.5m，外径为1/8英寸，不锈钢填充柱，填料为二氧化硅、三氧化二铝等。

- 5.3 采样罐：内壁惰性化处理的不锈钢采样罐，容积>3 L，耐压值>241 kPa，不得吸附目标化合物或析出干扰物质。
- 5.4 流量控制器：与采样罐（5.3）配套使用。
- 5.5 过滤器：孔径≤10 μm。
- 5.6 校准流量计：在0.5 ml/min~10.0 ml/min或10 ml/min~500 ml/min范围精确测定流量，准确度等级为0.5级。
- 5.7 自动进样器：可实现采样罐（5.3）样品自动进样。
- 5.8 罐清洗装置：可将采样罐（5.3）抽至真空（<6.7 Pa），具有加温、加湿、加压自动清洗功能。
- 5.9 气体稀释装置：具备气体稀释功能，稀释倍数不低于100倍，可实现高浓度标准气体的逐级稀释，管路均经过惰性化处理，不得吸附目标化合物或析出干扰物质。
- 5.10 真空压力表：精确度等级不低于2.5级，测量范围在-0.1 MPa~0.3 MPa。
- 5.11 采样泵：无油隔膜泵，泵及其内部接触气样部分应为不存在吸附、污染或发生反应的惰性化材质。

## 6 样品

### 6.1 采样前准备

采样前应进行流量控制器（5.4）、过滤器（5.5）检查，并对采样罐（5.3）进行清洗和气密性检查，至少清洗3个循环，清洁度检验和气密性检查参照9.1。之后，将采样罐抽至真空（<6.7 Pa），然后注入高纯氮气至1.5倍大气压，拧紧采样罐阀门，使用密封帽密封，备用。

### 6.2 样品采集

将采样系统带至采样点，启动采样泵，打开采样罐（5.3）阀门，在采样系统气路完全开通的情况下，以不小于5 L/min的流量对采样系统进行充分冲洗，冲洗体积一般不小于采样系统容积的10倍。

冲洗结束后，打开采样泵开始采样，采气流速根据监测目的和采样量确定，采样罐（5.3）内气压达到1.5倍大气压后，完成采样，关闭采样泵和采样罐（5.3）阀门，记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压和采样罐压力等参数。

### 6.3 样品保存

样品在常温下保存。甲烷7 d内分析完毕，二氧化碳、一氧化碳、氧化亚氮20 d内分析完毕。

### 6.4 空白制备

#### 6.4.1 实验室空白

将清洗后并抽成真空的采样罐（5.3）连接至气体稀释装置（5.9），打开氮气（4.3）阀门。待采样罐（5.3）压力达到预设值（建议为85 kPa）后，关闭采样罐（5.3）及氮气（4.3）阀门。

#### 6.4.2 运输空白

采样前，按照6.4.1制备空白样品，并带至采样现场，与同批次样品一起运回实验室分析。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

二氧化碳、甲烷、一氧化碳采用填充柱进行分离后，FID检测器测定；氧化亚氮采用填充柱进行分离后，ECD检测器测定，参考条件见表1。

表 1 仪器测定参考条件

项目	参考条件
柱温	100 °C 保持6.5 min
载气流速	5.5 ml/min
FID检测器条件设定	250 °C, 尾吹气氮气25 ml/min, 氢气60 ml/min, 空气400 ml/min
ECD检测器条件设定	350 °C, 尾吹气氮气70 ml/min

## 7.2 校准

### 7.2.1 绘制校准曲线

采用气体稀释装置(5.9),用稀释气(4.3)将标准气体(4.1)逐级稀释,配制5个浓度梯度的标准系列,各目标物校准曲线见表2。按照仪器参考条件,依次从低浓度到高浓度进行测定,记录标准系列目标物的保留时间和响应值,以目标物的浓度为横坐标,色谱峰响应值为纵坐标,绘制校准曲线。校准曲线至少应含5个浓度点,浓度选取可根据样品实际情况进行调整。

表 2 目标物校准曲线浓度点选取一览表

单位:  $\mu\text{mol/mol}$ 

标准点	1	2	3	4	5
二氧化碳	25.0	50.0	100	250	500
甲烷	0.255	0.510	1.02	2.55	5.10
一氧化碳	0.105	0.210	0.420	1.05	2.10
氧化亚氮	0.060	0.120	0.240	0.600	1.20

### 7.2.2 色谱图

在参考的色谱条件下,二氧化碳、甲烷、一氧化碳的色谱图见图1,氧化亚氮的色谱图见图2。图中纵坐标为目标物在气相色谱中的响应值,横坐标为时间(min)。

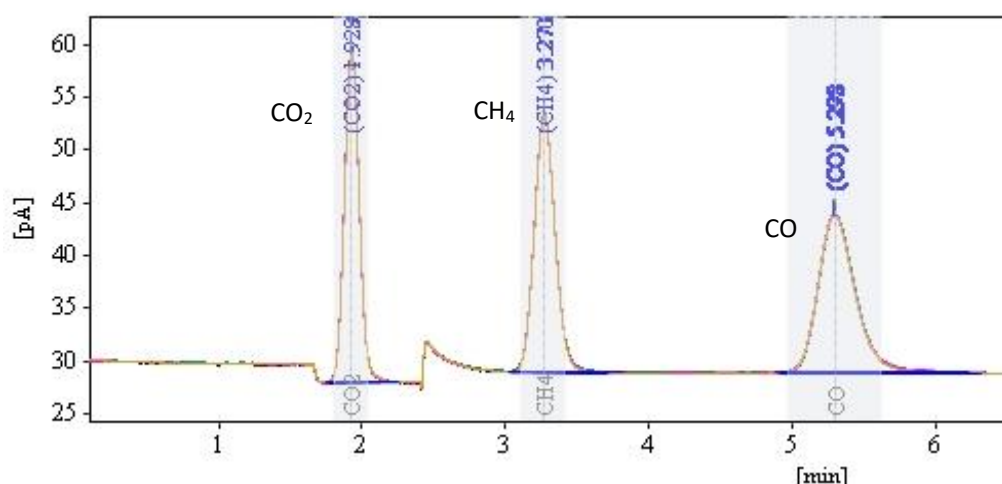


图 1 二氧化碳、甲烷、一氧化碳色谱图

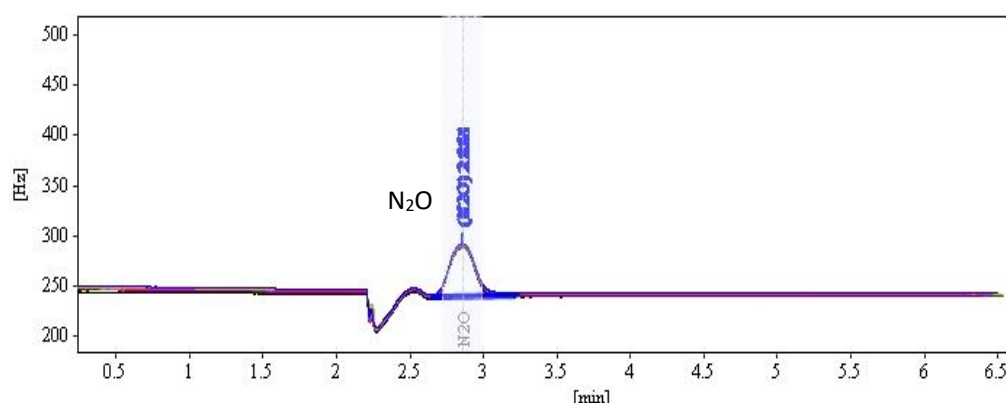




图2 氧化亚氮色谱图

### 7.3 样品测定

按照与校准曲线绘制相同的操作步骤和仪器参考条件测定样品，若样品浓度太高，测定浓度超过校准曲线浓度范围时，应使用气体稀释装置（5.9）稀释后分析。

### 7.4 空白实验

按照与样品相同的操作步骤测定实验室空白（6.4.1）和运输空白（6.4.2）。

## 8 结果计算与表示

### 8.1 定性分析

根据目标物的保留时间定性。样品分析前，应建立保留时间窗口 $t \pm 3S$ 。当分析样品时，目标物保留时间应在保留时间窗口内。

注： $t$ 为标准系列中某目标物保留时间的平均值， $S$ 为标准系列中某目标物保留时间平均值的标准偏差。

### 8.2 定量分析

根据建立的校准曲线（7.2.1），采用外标法定量，按照公式（1）计算。

$$\rho = C_X \times \frac{M}{24.5} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\rho$ ——样品中目标物的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$C_X$ ——从校准曲线上得到的目标物的浓度， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

$M$ ——目标物的摩尔质量， $\text{g}/\text{mol}$ ；

24.5——参比状态下（298.15 K，1013.25 hPa）气体的摩尔体积， $\text{L}/\text{mol}$ ；

$f$ ——稀释倍数，无量纲。

### 8.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

## 9 质量保证和质量控制

### 9.1 采样过程

#### 9.1.1 采样罐清洁度检验

采样罐（5.3）使用前，应在实验室使用罐清洗装置对采样罐进行清洗，并记录采样罐的清洗时间。每10个或每批次（少于10个）采样罐（5.3），应至少抽测一个检验清洁度，充入氮气（4.3）后，目标化合物的浓度均应低于方法检出限。

#### 9.1.2 采样罐气密性检查

每10个或每批次（少于10个）采样罐（5.3），应至少抽测一个检查气密性。可采用加压或抽真空方式对采样罐气密性进行检查。将采样罐内充入气体至207 kPa，关闭阀门放置24 h后检验，罐内压降不超过13.8 kPa；或将采样罐内抽真空至6.7 Pa，关闭阀门放置24 h后检验，罐内真空度与原真空度差值不高于2.6 Pa。

#### 9.1.3 采样罐惰性检查

每10个或每批次（少于10个）采样罐（5.3），应至少抽测一个采样罐检查罐体惰性。



使用气体稀释装置（5.9），用氮气（4.3）将标准气体（4.1）稀释至检出限的10~20倍，静置至少24 h后检测，测定结果的相对误差应在±30%以内。

采样罐惰性检查频次参照HJ 759。

## 9.2 空白

每批样品分析前应测试实验室空白，实验室空白中目标化合物浓度应低于方法检出限。否则应查找原因，并采取相应措施，消除干扰或污染。

每批样品至少分析1个运输空白，运输空白中目标物的浓度应低于方法测定下限。否则应查找原因，并采取相应措施，消除干扰或污染。

## 9.3 校准

校准曲线至少包含5个浓度点，初始校准曲线相关系数大于等于0.995，否则应查找原因并重新建立校准曲线。

每24 h分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与初始浓度值相比，二氧化碳测定结果相对误差应≤5%，甲烷、一氧化碳、氧化亚氮测定结果相对误差应≤20%。否则应重新建立校准曲线；有条件时也可采用曲线范围内的有证标准气体进行校准，否则应重新建立校准曲线。

## 9.4 平行样品的测定

每批样品应至少分析10%的实验室室内平行样，其中二氧化碳测定结果相对偏差应≤10%，甲烷、一氧化碳、氧化亚氮测定结果相对偏差应≤20%。

## 10 注意事项

- 10.1 采样容器使用前应充分洗净，气密性检查合格。
- 10.2 样品返回实验室时，应平衡至环境温度后再进行测定。
- 10.3 样品进样时要等待气压平衡后再开始进样，进样要保持一定时间，保证定量环充满。
- 10.4 测定复杂样品后，如发现分析系统内有残留时，可通过提高柱温等方式去除。
- 10.5 定期对甲烷转化炉的转化效率进行测试，保证转化效率≥95%。