

气相色谱法测定大气中总烃

滕仁惠 蔡 英

(大庆市环境监测站)

摘 要

本文叙述了采用直接进样气相色谱测定大气中总烃(C_1-C_8)的方法,采用氢火焰离子化检测器,并以除烃空气作为载气和助燃气。方法的相对标准偏差为3.8%,最低检出限为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ (以甲烷计)。应用本方法,对大庆市大气样品中的总烃进行了测定,效果良好。

目前,测定大气中总烃通常是采用氮气作载气,空气作助燃气,直接进样或浓缩进样的气相色谱法^[1,2],此方法存在的问题是,样品气中的氧对测定产生干扰。

本方法采用钴催化剂先去除载气中的烃类,然后,以除烃空气作载气和助燃气,直接进样气相色谱法测定大气中总烃,这样可以消除气样中氧对总烃测定的干扰。方法操作方便,分析准确可靠。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

103型气相色谱仪;

除烃装置用北京分析仪器厂生产的甲烷转化炉和温度控制器,装入 $\phi 3\text{mm} \times 200\text{mm}$ 的不锈钢管,管内装填钴催化剂;

CH_4 标准气(10, 50ppm); CO 标准气(10, 100, 200ppm), SO_2 标准气(200ppm), 烧碱石棉(20—30目)。

2. 色谱条件

103型气相色谱仪,配氢火焰检测器,色谱柱为 $\phi 3\text{mm} \times 2\text{m}$ 不锈钢柱。柱温 100°C ,汽化室温度 120°C ,检测室温度 140°C 。以除烃空气作载气,流速 $80\text{ml}/\text{min}$,氢气流速 $85\text{ml}/\text{min}$,助燃气(除烃空气)流速 $400\text{ml}/\text{min}$ 。衰减 $\times 1/2$,阻抗 10^{10} ,记录量程 1mV ,纸速 $8\text{mm}/\text{min}$,进样量 1.5ml 。除烃炉温度 $380-400^\circ\text{C}$ 。

3. 钴催化剂的制备

用 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 和 KOH 反应制备钴催化剂,干燥、研碎过筛(20—40目)后备用。

将钴催化剂在 500°C 下通空气活化4h,然后控制空气流速在 $80-500\text{ml}/\text{min}$ 范围内,测定 $70-400^\circ\text{C}$ 间除烃空气和钢瓶空气的色谱峰(见图1)。在 $380-400^\circ\text{C}$ 间除烃效率可稳定在100%,使用周期达半年以上。

4. 分析测定

用甲烷保留时间定性。六种烃类保留时间分别为：甲烷 28.5s；乙炔 28.5s；正戊烷 28.5s；环己烷 28.5s；石油醚(30—60℃) 28.5s；苯 28.5s。因此，在 28.5s 时各种烃类完全重叠，所测峰值是各种烃类总的信号，见图 2。

用外标法峰高定量，甲烷浓度及测定峰高值见表 1。每次测定样品时，同时测定甲烷标准气，峰高定量，按下式计算总烃含量 (mg/m^3)：

$$C_{\text{总烃}} = \frac{h_{\text{样品}}}{h_{\text{甲烷}}} C_{\text{甲烷}}$$

表 1 甲烷浓度

Table 1 Concentration of methane

甲烷浓度 (mg/m^3) ³	甲烷峰高(mm)			
	1	2	3	平均
2.0	11.5	11.5	11.5	11.5
8.2	48.0	48.0	48.0	48.0
19.6	127.0	127.0	128.0	127.5
26.2	167.0	167.0	168.0	167.6
32.7	225.0	227.0	225.0	225.6

结果与讨论

1. 载气和助燃气的影响

采用氮气作载气，未除烃空气作助燃气，样品信号中包括氧的信号，因此，每个样品都需减去氧的干扰值，既麻烦又费时。结果见图 3(a)。

当用含总烃量为 1.8ppm 左右的钢瓶空气作载气和助燃气，并以此载气产生的信号为零时，样品气中总烃含量只有大于 1.8ppm 时才出正峰，等于 1.8ppm 时不出峰，小于此值时出负峰；见图 3(b)。

而当用除烃的空气作载气和助燃气时，样品的信号就是总烃信号，见图 3(c)，消除了氧的干扰，最低检出限可达 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. CO , SO_2 的影响

分别以 2.0 , $9.5\text{mg}/\text{m}^3$ 的甲烷标准气，加入不同浓度的 CO , SO_2 ，结果见表 2。

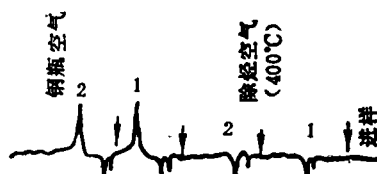


图 1 钢瓶空气及除烃空气色谱图
Fig.1 Chromatogram of air in steel bottle and hydrocarbon-free air

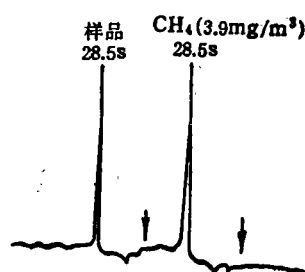


图 2 甲烷和样品色谱图
Fig.2 Chromatogram of methyl and sample

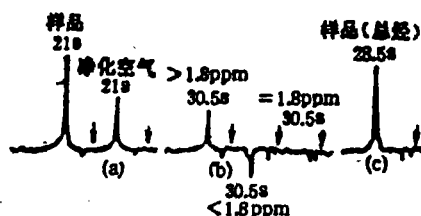


图 3 载气和助燃气的影响
Fig.3 Effect of carrier-gas and combustion supporting gas

表 2 CO, SO₂的影响Table 2 Effect of CO, SO₂

甲烷浓度 (mg/m ³)	甲烷峰高* (mm)	加CO (mg/m ³)	加SO ₂ (mg/m ³)	总峰高 (mm)	绝对偏差 (mm)	相对偏差 (%)
2.0	11.0	2.3	7.9	11.3	0.3	2.7
2.0	11.0	9.2	78.8	11.3	0.3	2.7
2.0	11.0	230.4	394.0	10.5	-0.5	-4.5
9.5	57.7	2.3	7.9	58.0	1.0	1.8
9.5	57.7	9.2	78.8	56.0	-1.0	-1.8
9.5	57.7	230.4	394.0	58.5	1.5	2.6

* 峰高为三次测定的平均值

由表 2 可见, 由于 CO 和 SO₂ 的存在, 对测定 (以甲烷计) 所产生的相对标准偏差
不超过 4.5%.

3. 放置时间的影响

六种不同浓度甲烷标准气在 16℃ 时, 放置不同时间并同时进行测定, 结果见图 4.

在低浓度时, 甲烷峰高随放置时间的变化不明显, 而在高浓度时, 随放置时间的增加峰高有不同程度的降低. 可能由于玻璃注射器本身的密封性不太严而玻璃本身对有机物又有吸附作用, 因而采样后及时测定, 放置时间不要超过 8h.

4. 重复性

甲烷标气测定值以色谱峰高表示, 结果列于表 3. 精密度以甲烷测定色谱峰高变异系数计为 0.5—3.8%.

5. 准确度

空气样品加标测定的回收率, 列于表 4. 准确度以样品加入甲烷后测定的回收率计, 为 96.1—102.3%.

6. 大气中总烃的测定

用 100ml 玻璃注射器分别抽取大庆市东风

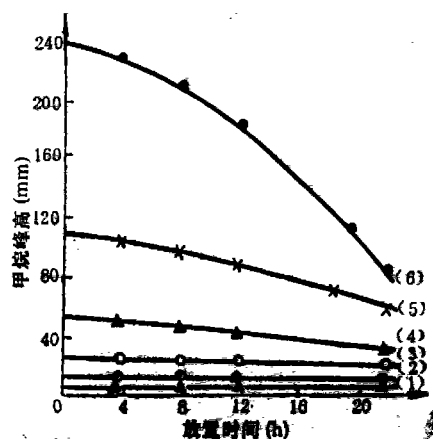


图 4 甲烷峰高与放置时间曲线

(1) 1.0mg/m³; (2) 2.0mg/m³;
(3) 3.9mg/m³; (4) 8.2mg/m³;
(5) 16.4mg/m³; (6) 32.7mg/m³.

Fig.4 Peak height and sample setting time

表 3 甲烷测定值的重复性

Table 3 Reproducibility of methane detection values

甲烷浓度 (mg/m ³)	甲烷峰高 (mm)							标准偏差 (S)	变异系数 (%)
	1	2	3	4	5	6	平均		
1.0	5.5	5.5	5.3	5.1	5.0	5.4	5.3	0.2	3.8
3.9	25.0	25.0	25.0	26.0	26.0	26.0	25.5	0.5	2.0
16.4	104.0	105.0	105.0	102.5	102.5	102.0	103.5	1.3	1.0
32.7	229.0	229.0	230.0	230.0	231.0	232.0	230.2	1.2	0.5

接待站院内等处的现场空气，采样高度为1.5m，采集100ml气样，密封保存，然后进行测定，测定结果列于表5。

表4 加标回收率测定值

Table 4 Recovery of adding standard sample

甲烷浓度 (mg/m ³)	甲烷峰高* (mm)	气样峰高 (mm)	气样+甲烷峰高 (mm)	峰高差 (mm)	回收率 (%)
1.0	5.2	8.2	13.5	5.3	101.9
3.9	25.5	8.2	32.7	24.5	96.1
16.4	116.0	8.2	126.9	118.7	102.3
29.4	206.0	8.2	217.2	209.0	101.5

* 峰高均为三次测定的平均值。

表5 测定结果(1987年3月25日—26日)

Table 5 Some detection results(25—26, 3, 1987)

采样地点	总烃含量 (mg/m ³)
I. 东风接待站院内	4.3
II. 东风接待站院内	7.3
III. 龙凤热电厂北宿舍	4.5
IV. 龙凤热电厂北宿舍	4.3
V. 乙烯招待所院内	3.3
VI. 乙烯招待所院内	4.5

小 结

1. 用钴催化剂(自制)净化后的空气作载气和助燃气，有助于提高仪器的灵敏度，降低噪音，缩短稳定时间。

2. 采样后要在8h内完成分析，CO，SO对测定不产生影响。

3. 方法的最低检出限为0.1mg/m³，变异系数为3.8%，回收率为96.1—102.3%，分析周期为30s。本法操作简单，可用于大气中总烃含量的测定。

参 考 文 献

- [1] 环境监测分析方法编写组编，1983。环境监测分析方法。城乡建设环境保护部环境保护局，243
- [2] 化工企业空气中有害物质测定方法编写组编，1983。化工企业空气中有害物质测定方法。化学工业出版社，94

1987年4月23日收到。

DETERMINATION OF TOTAL HYDROCARBON IN ATMOSPHERE BY GAS CHROMATOGRAPHY

Teng Renhui Cai Ying

(Daqing Environmental Monitoring Station)

ABSTRACT

Determination of total hydrocarbon by direct injection GC, equipped with a hydrogen flame ionization detector. Hydrocarbon-free air was used as carrier gas, also as combustion-supporting gas. The relative standard deviation and minimum detection limit of the method were found to be 3.8% and 0.1mg/m³ for CH₄, respectively.