

西南酸雨地区大气中痕量甲烷的测定

王玉保 陆妙琴 陈宗良

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

本文使用GC-MS仪对大气中甲烷的分离分析进行了最佳条件的研究,并对重庆与贵阳酸雨地区大气中痕量甲烷进行了测定。

在大气环境中,自然及人为排放的甲烷成份,每年在1000百万吨以上。甲烷在自由基及活性原子(如: $\text{OH}^\bullet$, O 等)存在下,将参与一系列化学反应,生成新的自由基如: $\text{CH}_3^\bullet$, $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{O}^\bullet\cdots$, 在低价氮氧化物与硫氧化物生成高价的氧化过程中参与反应,在大气及降雨的酸性物质生成过程中起着重要的作用。另一方面, CH_4 与 OH 反应生成甲醛,这是大气中 OH 基的重要反应之一。因此,测定酸雨地区大气中甲烷浓度,对估算其对酸雨的贡献是非常有意义的。

通常,大气中甲烷测定采用气相色谱法^[1, 2],但其灵敏度较低,尤其是大气中的复杂成分使得分离与定性都遇到困难。本实验采用色-质联用法,灵敏度高,可直接采气测定,同时采用色谱柱分离与质荷比定性法,使测定即简单又准确。

实 验 部 分

1. 色谱-质谱仪操作条件

GC-1720色谱仪、TE-360B质谱仪、多离子选择器(日本爱年华公司生产)。色谱柱为长2m,直径2.2mm的不锈钢柱,装填5Å分子筛(60—80目)。柱温80℃,离子室真空度 1.2×10^{-5} 托,载气(He)流速50ml/min,二次电子倍增器电压-2kV。

2. 色谱柱的老化

色谱柱老化是为除去填充物中的残余溶剂及挥发性杂质,并使柱填料在较高的温度下稳定。先将5Å分子筛在马福炉550℃烘2h冷却后装柱,在50ml/min的载气流速下,将柱温升至123℃烘烤48h后,降至70—80℃,载气冲洗稳定。

3. 标准样品气的配制

实验使用北分厂制备的甲烷标准气,浓度为51ppm。在测定大气样品时,需将此标气稀释,用针管抽取1ml标气注入到含49ml高纯氮气的针筒中,配成1.02ppm甲烷的标气。

4. 大气样品的采集

将大气采样器进气口通大气,出气口接通采气袋,开动采样器电源,抽气,气袋经

过三次清洗后, 采气至满, 封住袋口, 及时测定。

5. 实验步骤

开启仪器电源, 色谱电源与柱箱电源, 将柱温升至所需温度。开离子室电源与程序控制, 机械泵与油扩散泵相继起动, 待分析室真空度达 1.2×10^{-5} 毛后, 稳定 2h。然后, 打开滤质器, 示波器, 设定待测样品质量数, 用多离子选择器记录结果。先测定甲烷标气, 重复数次后进入待测样品, 用外标法峰高定量。

结 果 及 讨 论

1. 操作条件的选择

对于不同的待测物质要求不同的仪器操作条件, 为使测定达到较高的灵敏度与较好的分离效果, 进行了各项条件的选择实验。

1.1 气相色谱仪柱温的选择

柱温高利于提高柱效, 使检测峰形对称, 减小拖尾现象, 但太高又会影响柱子的分离度。将柱温设定在 50—100℃, 观察甲烷成份的检测峰高与分离情况, 得到下列对应关系, 见图 1。图中曲线所示为不同柱温条件下测定甲烷得到的峰高, 在 85℃柱分离温度时甲烷灵敏度最高, 并且分离效果较好。

1.2 质谱离子源电极电压的选择

由于离子源的压力变化及内部污染, 影响电离效率和离子进入四极杆的条件, 并且对于不同的测定样品需不同的操作条件, 因此在测定甲烷成份时, 对离子源电极电压逐一进行调整。

EE是仪器用于改变离子室的电子加速电压, 通常在10—100eV之间, EC是施加到电子收集器的电压在0—20V间, IC用于改变加到离子室的电压, IF显示加到离子聚焦电极的电压, ID为加到离子偏转极的电压, Emission则是离子源的发射电流。实验在固定它值的条件下, 分别对每一电压依次进行调节稳定, 并对甲烷进行测定, 得到各参数与测定结果的对应关系(见图2)。

图中各曲线证实: 测定甲烷的较好条件为 EE: 50eV, EC: 8.5V, IC: 2.0V, IF: -19.8V, ID: 15.0V, Emission: 100μA。

2. 甲烷标气的测定

在大气成份中含有大量的氧, 这一组份在质谱测定中易被电离成氧原子, 而与甲烷质量数相同, 均为16。5Å分子筛在85℃的温度下可将这两成份进行很好的分离, 但在质量数16的谱图中便会出现两个峰。为辨别它, 将多离子选择器设定为质量数32与16(1,2)两个通道(见图3), 由于氧分子只能被部分电离, 因此, 在两通道可同时出峰。通道

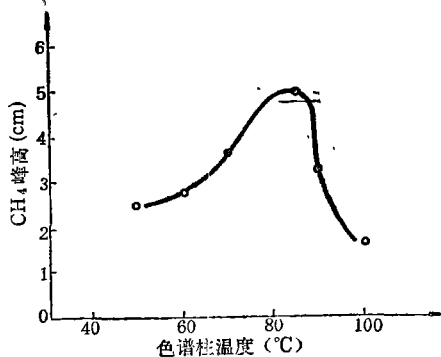


图 1 色谱柱温度的影响

EE, 70eV; EC, 8.0V; IC: 2.5V; IF, 14.0V; ID, -29.7V; Emission, 100μA; 真空度: 1.2×10^{-5} 毛

Fig.1 Effect of column temperature

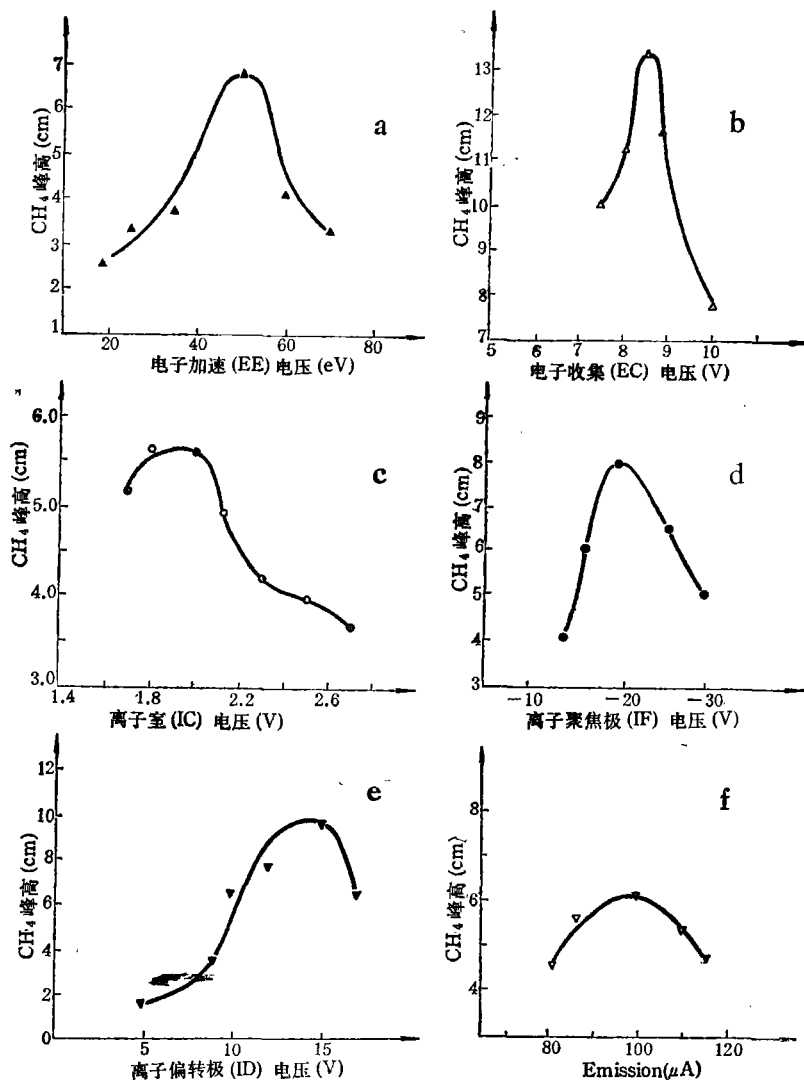


图 2 甲烷的测定结果

a. EC8.0V, IC2.5V, IF14.0V, ID-29.7V, Emission 100μA, b. EE50eV, 其它同 (a);
c. EE50eV, EC8.5V, 其余同 (a); d. IC2.0V, 其它同 (c); e. EE50eV, EC8.5V, IC2.0V,
IF-19.8V, 其它同 (a); f. ID15.0V, 其它同 (e)

Fig.2 Determination of methane

(2) 中 1 号峰与通道 (1) 中峰的保留时间相同, 为氧气峰, 通道 (2) 中 2 号峰为甲烷峰。

3. 仪器最小检测值

仪器的最低检出值是确定其应用范围的一重要数据。将原有甲烷标气用高纯氮气稀释, 仪器测定。图 4 是所测谱图, (1) 号峰为原甲烷标气, (2) 号峰是经气体稀释后 2.5ppb 浓度的甲烷标气图, 由此可定仪器对甲烷的最小检测值可达 10ppb 以下。

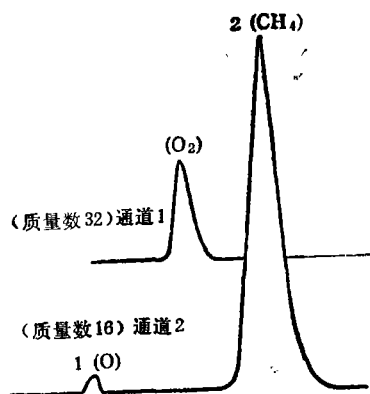


图 3 甲烷GC-MS测定谱图

Emission, 100 μ A, 其余同图2(f)灵敏度：通道 (1) 3×10^{-8} , 2V,通道 (2) 3×10^{-8} , 10V

Fig.3 GC-MS spectra of standard methane gas

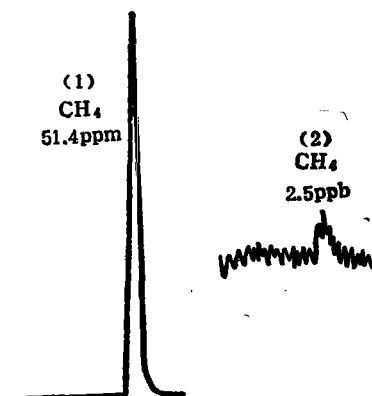


图 4 甲烷最低检出谱图

灵敏度：峰 (1) 3×10^{-8} , 5V；峰 (2) 3×10^{-11} , 5V, 测定条件同图 3Fig.4 GC-MS spectra of detection limit of CH_4

4. 酸雨地区大气中甲烷浓度测定

大连光明化工研究所研制的大气采样袋具有避光防吸附等特点, 用此种气袋和上海产大气采样泵, 于1989年10月采得重庆市区大气环境样品和贵阳市郊区样品, 色-质谱测定。

大气中含有痕量甲烷, 却含大量的氧。为测出低浓度甲烷, 将仪器灵敏度增加, 这样在谱图上就会出现一特大氧气峰 (见图 5 峰 1), 及一个小的甲烷峰 (峰 2), 其间分离良好。

仪器测定的重庆与贵阳地区大气中甲烷浓度数据见表 1, 2。重庆与贵阳市区的甲烷浓度在 1.5—1.8ppm; 贵阳郊区较低, 在 1.2—1.5ppm。从日变化来看, 甲烷浓度并没有显示较大的差别 (见表 1, 2 中的 2—4 号样品数据)。

大气环境中, 甲烷的主要来源为自然来源, 如沼气与动、植物腐烂等, 人为污染只占自然污染的十分之一左右。因此, 即使在人为污染较小的贵阳郊区也含有一定量的甲烷, 但与市区相比, 浓度略底。

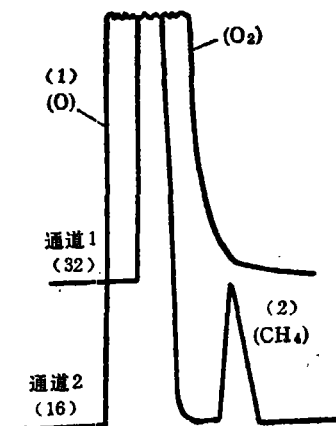


图 5 重庆市区大气中甲烷的测定谱图

灵敏度: 1×10^{-8} , 2V; 测定条件同图 4

Fig.5 GC-MS spectra of methane Chongqing atmosphere

表 1 重庆地区大气中甲烷浓度

Table 1 CH₄ concentration in atmosphere of Chongqing region

样 品 号	采 样 点	日 期	时 间	甲 烷 浓 度 (ppm)
1	环 境 监 测 所	89.10.15	12:00—12:10	1.668
2	环 境 监 测 所	89.10.16	8:00—8:10	1.738
3	环 境 监 测 所	89.10.16	12:00—12:10	1.557
4	环 境 监 测 所	89.10.16	17:00—17:10	1.738
5	环 境 监 测 所	89.10.19	8:00—8:10	1.690
6	环 境 监 测 所	89.10.19	12:00—12:10	1.668

表 2 贵阳市郊大气中甲烷浓度

Table 2 CH₄ concentration in atmosphere of Guiyang region

样 品 号	采 样 点	日 期	时 间	甲 烷 (ppm)
1	贵 阳 环 保 所	89.10.14	11:30—11:40	1.368
2	贵 阳 环 保 所	89.10.16	8:00—8:10	1.710
3	贵 阳 环 保 所	89.10.16	12:00—12:10	1.753
4	贵 阳 环 保 所	89.10.16	17:00—17:10	1.539
5	贵 阳 环 保 所	89.10.17	12:00—12:10	1.621
6	磊 庄 机 场	89.10.19	8:00—8:10	1.471
7	磊 庄 机 场	89.10.20	12:00—12:10	1.283

参 考 文 献

- [1] 中国科学院大连化学物理研究所色谱组, 1974. 大气成分和大气中某些污染物的气相色谱分析. 大气中某些有害物质的测试及消除研究报告集, 科学出版社, 北京, P1—13.
- [2] Maier I, Fieber M, 1988. Retention Characteristics of Volative Compounds on Tenax TA, HRCCC, J. High Resolu. (Ger) Chromatogr. Commun, 11 (8), 566—576

1990年8月31日收到。

DETERMINATION OF TRACE METHANE IN ATMOSPHERES OF ACID RAIN REGION BY GC-MS

Wang Yubao Lu Miaoqin Chen Zongliang

(Research Center for Eco-Environmental Science, Academia Sinica)

ABSTRACT

Determination of methane in air has been studied by GC-MS. The detection limit of CH₄ could get to 10ppb. Trace methane in atmosphere of Chongqing and Guiyang region has been determined.