

7

# 总烃和非甲烷烃的气相色谱法测定

29-31

陆凤家 曹玲秋

(嘉定区环境监测站, 上海 201800)

X 83/02

**摘要** 采用双柱双氢焰离子化检测器测定空气中的总烃和非甲烷烃。用石英砂和 GDX-502 分别填充总烃柱及甲烷柱, 以甲烷标准气定性和外标法峰高定量。方法精密度实验的变异系数为 3.0%; 准确度实验的回收率为 98.0%; 在上述两根柱上, 甲烷的检测限分别为 0.02mg/l 和 0.04mg/l。

**关键词** 环境监测 空气 总烃—非甲烷烃 气相色谱法

大气监测

## 1 前言

为起草“空气中总烃测定”国家标准分析方法, 中国环境监测总站组织全国有关单位对《监测分析方法》中总烃及非甲烷烃测定方法进行验证。我们是验证工作的参加单位。

通常, 空气中总烃的测定方法是, 采用气相色谱法分别测定总烃和甲烷的含量, 两者之差则为非甲烷含量。在验证工作中, 我们根据实验室及上海地区的具体条件, 在选择最佳色谱条件方面, 进行了大量条件试验, 并自制了管式炉。实验结果表明, 采用石英砂及 GDX-502 分别填充总烃及甲烷柱, 用双柱双氢火焰离子化检测器进行色谱测定, 分离效果好, 快速简便, 适用性强。方法的平均回收率为 98.0%, 精密度实验的变异系数为 3.0%。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器及设备

#### 2.1.1 仪器

- a. 103型气相色谱仪, 双柱双氢焰离子化检测器, 上海分析仪器厂生产;
- b. 除烃净化空气装置, 自制高温管式炉及 XCT-101温度控制仪;
- c. 色谱柱 柱长2m, 内径3mm 不锈钢螺旋柱。测总烃时, 内填石英砂(20-40目); 测

甲烷时, 内填GDX-502(60-80目);

d. 玻璃注射器, 10、20、50、100ml, 用于采样及配标准气。须经蒸馏水校正体积并检查气密性。

#### 2.1.2 试剂

钨催化剂, 硅胶, 碱石棉, 分子筛, 石英砂及GDX-502等。

#### 2.1.3 标准气

由中国环境监测总站发放, 中国计量科学研究院及国家标准物质研究中心于1990年2月配制的, 编号为403505, 组分为CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, 甲烷浓度为10.8mg/l的标准气。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 色谱流程见图1。

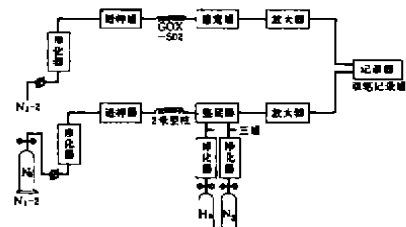


图 1 色谱流程示意

#### 2.2.2 除烃净化空气装置见图2。

图 2 中, U型管为内径4mm不锈钢管, 内装10克催化氧化剂(氯化钨涂于60-80目6201担体)。U型管装于自制高温管式炉内, 通过调

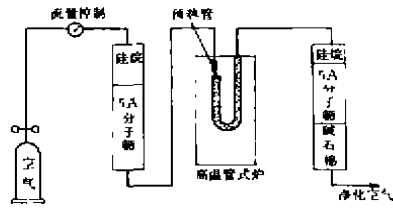


图 2 除烃净化空气装置示意

压变压器及温度控制仪，控制炉温为 450°C—500°C，净化空气的流量控制在 500ml/min，以在 GDX-502 柱上检查不出烃类峰为合格。

### 2.2.3 采样

用 100ml 注射器采集现场空气样品，并记录采样时的温度及大气压。样品应在当天内测定。

### 2.2.4 色谱条件

固定相 总烃柱：20—40 目石英砂；甲烷柱：60—80 目 GDX-502。

气体流量 (N<sub>2</sub>) 总烃柱：30ml/min；甲烷柱：154.94Pa (柱前压)。

氢气流量 总烃柱：62ml/min；甲烷柱：75ml/min。

空气流量 总烃柱：260ml/min；甲烷柱：280ml/min。

温度 柱温：72°C；汽化室：100°C；检测室：120°C。

进样量 1ml。

### 2.2.5 标准曲线的绘制

用玻璃注射器，采用静态配气法，以纯氮稀释甲烷标准气，配成甲烷浓度分别为 0.2, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0mg/l 标准系列。按上述测定条件，分别在总烃柱与甲烷填充柱上进行色谱测定。以峰高为纵坐标，浓度为横坐标绘制标准曲线 (图 3)。甲烷气进样量在

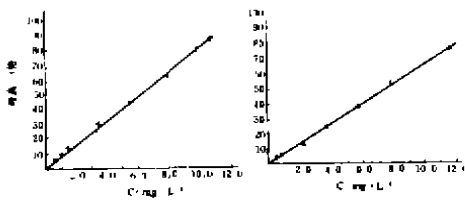


图 3 标准曲线

0.1—10.0 μg 范围，其相关系数为 0.999。

### 2.2.6 样品测定

以注射器依次注入气样、甲烷标准气、除烃净化空气，使其通过总烃柱，分别测定总烃峰高  $h_i$ ，甲烷标准气峰高  $h_{s_1}$  及除烃净化空气峰高  $h_a$  (图 4)。

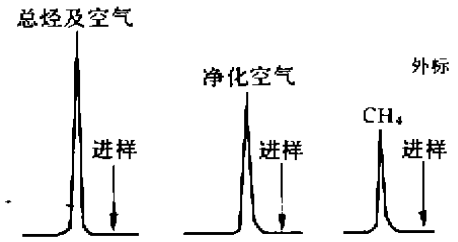


图 4 总烃色谱图

使气样及甲烷标准气依次通过甲烷柱，分别测量气样中的甲烷峰高  $h_m$  及甲烷标准气峰高  $h_{s_2}$ 。

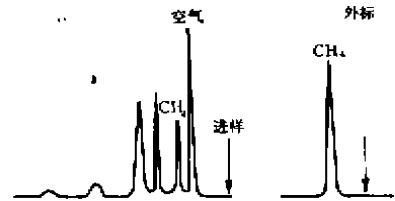


图 5 甲烷与空气及其他烃的分离色谱图

按下式计算：

$$\text{总烃 (以甲烷计 } \text{mg/m}^3 \text{)} = \frac{h_i - h_a}{h_{s_1}} \times C_s$$

$$\text{甲烷 (mg/m}^3 \text{)} = \frac{h_m}{h_{s_2}} \times C_s$$

总烃与甲烷浓度之差为非甲烷烃的浓度。

式中， $h_i$ ——气样中总烃峰高 (格)；

$h_a$ ——除烃净化空气峰高 (格)；

$h_{s_1}$ ——甲烷标准气经总烃柱所测峰高 (格)；

$h_m$ ——气样中甲烷峰高 (格)；

$h_{s_2}$ ——甲烷标准气经甲烷柱所测峰高 (格)；

$C_s$ ——甲烷标准气浓度 (mg/m<sup>3</sup>)

对上海沪加高速公路售票处空气中总烃及非甲烷烃测定结果列于表1。

表 1 样品测定结果 (mg/l)

样品	测定均值		
	总烃	甲烷	非甲烷
1	5.57	2.12	3.45
2	2.90	1.74	1.16
3	3.99	1.81	2.18
4	8.70	1.84	6.86

(注: 浓度可换算成mg/m<sup>3</sup>)

### 3 结果与讨论

#### 3.1 对《空气中总烃分析方法》的改进

按国家环境监测总站对空气中总烃及非甲烷烃分析方法验证的要求, 我们进行了系统实验。在实验中, 对所规定的《空气中总烃分析方法》作了一定改进和完善。

3.1.1 根据上海地区有关实验室, 普遍配有103型气相色谱仪及具有双氢焰控制器的色谱仪, 经实验, 以双柱双氢焰离子化检测器代替了双柱单氢焰离子化检测器, 省略了气路中三通, 不需切换气路, 减少了孔体积及由此产生的误差。操作方便。

3.1.2 总烃柱由空柱改为填充石英砂, 克服了由于空柱进样易使氢焰离子化检测器熄火的缺点。且经实验证明, 石英砂不吸附试样。

3.1.3 在实验中, 对载气、氢气及空气流量比作了比较大的改变, 实验表明, 选择上述气体的流量比为1:2:9时, 基本消除了负峰。

#### 3.2 方法的精密度和准确度

对总烃柱及甲烷柱以甲烷标准气进行精密度和准确度实验。结果列于表2。

表 2 精密度实验结果 (mg/l)

柱别	标样浓度	实验浓度 ( $\bar{X}$ )	n	标准偏差	C·V (%)
总烃柱	2.0	2.08	10	0.064	3.1
	5.0	4.99	10	0.126	2.5
甲烷柱	2.0	1.96	10	0.045	2.3
	5.0	4.92	10	0.142	2.9

采集6个空气样, 分别测定总烃及甲烷浓度, 然后加入一定量标准甲烷气, 测定回收率, 结果列于表3。

表 3 回收率实验结果 (mg/l)

柱别	样品浓度 ( $\bar{X}$ )	加标量	n	加标后浓度 ( $\bar{X}$ )	回收率 (%)
总烃柱	2.84*	3.06	6	5.87	98.4
甲烷柱	1.31**	3.06	6	4.30	97.7

(\*样品中总烃浓度; \*\*样品中甲烷浓度)

以5倍仪器噪音对应的甲烷浓度为在总烃柱及甲烷柱的检测限, 其值分别为0.02 mg/l和0.04 mg/l。

### 4 结语

综上所述, 用双柱双氢焰离子化检测器的色谱仪测定总烃及非甲烷烃, 操作简便, 避免了三通切换造成的误差; 用石英砂填充总烃柱, 测定效果良好; 自制空气净化设备及加热炉经济实用。验证数据符合国家环境监测总站要求。本法适宜于空气中总烃和非甲烷烃的测定。

责任编辑 李文贞 (收稿日期: 1993年5月5日)

### · 日本将于1994年实施包装法规 ·

日本政府为了更多地进行废物回收, 将于1994年实施包装物处置法规。

日本虽有良好的再循环废物记录, 新包装法规将为再循环落后地区提供一些环境技术援助。东京的环境厅官员声称, 该行动旨在改善公共环境。法规要求商店、工厂和办公室严格监测固体废物, 商业部门必需将包装废物分类, 以便收集。新法规的部分内容是建造能净化废气的炉子, 中央政府将于1994年提供16亿美元财政资助。

日本与美国一样, 有70%垃圾进行填埋, 因此, 政府官员担忧固体废物的增长。据大阪邻近地区一份报告宣称, 1991年有1亿吨泡沫杯作为废物处理。因而, 实施包装法规的另一原因是日本的土地非常宝贵。

裘霖 译自《WER》Vol. 19, No. 3, P. 20(1993)