

气相色谱法测定空气和废气中 8 种烃类化合物

戴玄吏, 祁红娟

(常州市环境监测中心站, 江苏 常州 213000)

摘要: 建立了针筒采样、大口径毛细管柱分离、气相色谱-氢火焰离子化检测器测定空气和废气中甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、异丁烷、正丁烷和正戊烷等 8 种烃类化合物的方法。优化了试验条件, 方法线性良好, 甲烷、乙烯、乙炔、乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷和正戊烷的检出限分别为 0.09 mg/m^3 、 0.20 mg/m^3 、 0.18 mg/m^3 、 0.29 mg/m^3 、 0.28 mg/m^3 、 0.37 mg/m^3 、 0.16 mg/m^3 和 0.56 mg/m^3 , $\text{RSD} < 8\%$, 加标回收率为 $80.5\% \sim 104\%$ 。

关键词: 烃类化合物; 毛细管; 气相色谱法; 空气; 废气

中图分类号: O 657.7⁺ 1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)06-0033-03

Determination of 8 Hydrocarbon Compounds in Air and Waste Gas by Gas Chromatography

DAI Xuan-li QI Hong-juan

(Changzhou Environmental Monitoring Central Station, Changzhou, Jiangsu 213000, China)

Abstract The method was established for determination of methane, ethane, ethylene, acetylene, propane, isobutene, butane and pentane in the air and waste gas by the syringe sampling, the wide capillary tubes separation and detection of gas chromatography with hydrogen flame ionization detector. The test condition was optimized and good relationship between the 8 compounds concentrations and instrument response. The detection limits of those compounds were methane 0.09 mg/m^3 , ethane 0.20 mg/m^3 , ethylene 0.18 mg/m^3 , acetylene 0.29 mg/m^3 , propane 0.28 mg/m^3 , isobutene 0.37 mg/m^3 , butane 0.16 mg/m^3 , pentane 0.56 mg/m^3 . The RSD was less than 8% and the recoveries were from 80.5% to 104% .

Key words Hydrocarbon compound; Capillary tubes; Gas chromatography; Air; Waste gas

甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、异丁烷、正丁烷和正戊烷在自然界分布很广, 是天然气、沼气、坑气及煤气的主要成分, 也是工业焦炉气及石油裂解气^[1]的组分, 同时还是环境空气中的小分子烃类污染物^[2], 目前国内尚未对其建立标准分析方法。由于甲烷在一般毛细管柱上没有保留, 而其他 7 种小分子化合物保留时间极短, 所以一般毛细管柱对这 8 种化合物很难有效分离。文献报道的分离方法主要有自制填充柱法^[3-4]和自制微填充柱法^[5], 采用氢火焰离子化检测器检测。今用针筒采样, 毛细管气相色谱法测定环境空气中 8 种烃类物质, 方法简便、快捷、准确, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GC-6890N 型气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器 (FID), Agilent Chemstation 色谱工作站, 美国安捷伦公司。

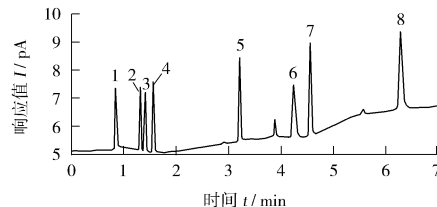
甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷标准气体, 购自江苏省计量测试技术研究所, 在 101.325 kPa 下, 质量浓度分别为 7.07 mg/m^3 、 66.6 mg/m^3 、 62.9 mg/m^3 、 57.6 mg/m^3 、 99.8 mg/m^3 、 130.2 mg/m^3 、 129.7 mg/m^3 、 164.6 mg/m^3 , 均以氮气为底气。

1.2 色谱条件

收稿日期: 2007-04-23 修订日期: 2007-08-20

作者简介: 戴玄吏 (1976-), 男, 江苏溧阳人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

色谱柱: HP- PLOTQ 聚苯乙烯 - 二乙烯苯毛细管柱 (15 m × 0.53 mm × 40 μm); 载气: N₂ (99.999%); 柱流量: 采用电子流量 (EPC) 恒定流量控制为 6.0 mL/min; 进样口温度 160 °C; 进样方式: 手动不分流进样; 柱温 50 °C (保持 2 min), 以 40 °C/min 升至 130 °C (保持 2 min), 再以 40 °C/min 升至 150 °C (保持 1 min); 总进样时间 7.5 min; H₂ 流量 35 mL/min; 空气流量 350 mL/min; 尾吹气: 高纯氮气 (20 mL/min); 进样体积 100 μL.



1 — 甲烷 (0.85 min, 3.54 mg/m³); 2 — 乙烯 (1.32 min, 5.03 mg/m³);
3 — 乙炔 (1.42 min, 4.61 mg/m³); 4 — 乙烷 (1.57 min, 4.61 mg/m³);
5 — 丙烷 (3.21 min, 7.98 mg/m³); 6 — 异丁烷 (4.21 min, 10.4 mg/m³);
7 — 正丁烷 (4.56 min, 10.4 mg/m³); 8 — 正戊烷 (6.28 min, 13.1 mg/m³)

图 1 8 种烃类化合物色谱峰

1.3 样品处理

从 100 mL 采样针筒中直接取 100 μL 样品注入气相色谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 分析条件的选择

甲烷在一般毛细管柱上无保留, 乙烷、乙烯、乙炔等气体的保留时间也很短, 很难有效分离。传统的填充柱填充过程繁琐, 成功率低, 稳定性和重现性一般, 而且口径大, 与仪器转接比较麻烦。该试验选择大口径毛细管柱 HP- PLOTQ, 能将 8 种目标化合物完全分离, 使定性、定量更加准确。8 种烃类化合物色谱峰见图 1。

2.2 标准曲线与方法检出限

将各标准气体用高纯氮气分别逐级稀释, 配置成标准气体系列, 在上述色谱条件下测定。以质量浓度 x 为横坐标, 响应峰面积 y 为纵坐标, 绘制标准曲线, 各组线性良好。连续测定低浓度 (接近于仪器检出限) 样品 ($n = 7$), 计算各组分平行测定的标准偏差 s , 以 $MDL = st_{(n-1, 0.99)}$ 计算方法检出限, $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度 99%、自由度 ($n - 1$) 时的 t 值。8 种烃类化合物的标准曲线与方法检出限见表 1。

2.3 精密度试验

取 3 个质量浓度水平的标准气体, 重复测定

表 1 8 种烃类化合物的标准曲线与方法检出限

化合物	质量浓度系列 $\rho/(mg \cdot m^{-3})$						回归方程	相关系数 r	检出限 $\rho/(mg \cdot m^{-3})$
甲烷	7.07	3.54	1.77	0.88	0.44	0.22	$y = 1.27x + 0.42$	0.9993	0.09
乙烯	62.9	31.4	15.7	7.9	3.9	2.0	$y = 1.47x - 2.15$	0.9993	0.20
乙炔	57.6	28.8	14.4	7.2	3.6	1.8	$y = 1.33x - 2.58$	0.9989	0.18
乙烷	66.6	33.3	16.6	8.3	4.2	2.1	$y = 1.11x - 2.56$	0.9991	0.29
丙烷	99.8	49.9	24.9	12.5	6.2	3.1	$y = 1.46x - 2.25$	0.9998	0.28
异丁烷	130.2	65.1	32.6	16.3	8.1	4.1	$y = 1.20x - 3.11$	0.9997	0.37
正丁烷	129.7	64.9	32.4	16.2	8.1	4.1	$y = 1.33x - 6.05$	0.9992	0.16
正戊烷	164.6	82.3	41.1	20.6	10.3	5.1	$y = 1.21x - 5.34$	0.9996	0.56

6 次, $RSD < 8.0\%$, 符合质量控制的要求。精密度试验结果见表 2。

2.4 加标回收试验

分别加入 3 个质量水平的标准气体于空白气样中, 按样品操作方法测定, 结果 8 种烃类化合物的回收稳定性较好, 回收率为 80.5% ~ 104%。加标方法为: 在高纯氮中加入标准气, 使二者体积之和为 100 mL, 混匀后测定。加标回收试验结果见表 3。

表 2 精密度试验结果

化合物	质量浓度 $\rho/(mg \cdot m^{-3})$			RSD/%		
甲烷	0.35	3.54	5.66	7.4	4.0	3.9
乙烯	0.63	31.4	50.3	7.0	1.2	2.7
乙炔	0.58	28.8	46.1	6.7	5.9	2.7
乙烷	0.66	33.3	53.3	7.8	0.6	0.7
丙烷	1.00	49.9	79.8	6.8	1.4	6.2
异丁烷	1.30	65.1	104.2	6.7	3.7	2.3
正丁烷	1.30	64.9	103.8	6.8	2.9	4.1
正戊烷	1.65	82.3	131.7	7.8	2.3	3.4

表 3 加标回收试验结果

化合物	加入量 m/ng			回收量 m/ng			回收率 $\%$		
	35.4	354	566	31.5	310	499	89.0	87.6	88.2
甲烷	35.4	354	566	31.5	310	499	89.0	87.6	88.2
乙烯	62.9	3 144	5 030	54.9	2 991	4 200	87.3	95.1	83.5
乙炔	57.6	2 878	4 606	51.1	2 991	4 540	88.7	104	98.6
乙烷	66.4	3 328	5 325	62.4	3 221	4 942	94.0	96.8	92.8
丙烷	99.8	4 989	7 983	91.4	4 535	6 739	91.6	90.9	84.4
异丁烷	129	6 512	10 419	116	5 267	9 004	89.9	80.9	86.4
正丁烷	130	6 486	10 378	127	5 642	8 842	97.7	87.0	85.2
正戊烷	164	8 228	13 166	132	6 929	11 119	80.5	84.2	84.5

2.5 气样测定

用该方法测定某厂界 3 个环境空气点气样, 结果见表 4。

表 4 气样测定结果

点位	mg/m ³							
	甲烷	乙烯	乙炔	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	正戊烷
1#	0.21	—	—	—	—	—	—	—
2#	0.25	—	—	0.43	—	—	—	0.82
3#	0.26	—	—	0.50	—	—	—	0.67

3 结论

采用针筒采集环境空气和废气中甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、正丁烷、异丁烷和正戊烷等 8 种有机污染物, 采样方法快速简单, 避免了吸附、解吸等样品复杂前处理过程。用进样针直接取样, 气相色谱法测定, 线性响应好, 灵敏度和准确度高, 操作

简单、快速、准确, 适合环境空气和工业废气中多种小分子有机污染物的测定。

[参考文献]

- [1] 李博, 姜太文, 陈丙珍, 等. 催化裂化干气中 C3 以上烃类总量的在线检测 [J]. 石油炼制与化工, 1998(29): 34-37.
- [2] 完莉莉, 汪玉庭. 室内空气有机污染的研究现状 [J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(4): 12-16.
- [3] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003 585-593.
- [4] 国家环境保护总局. HJ/T 38-1999 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [5] 赵景红, 王海龙, 刘文民, 等. 改变相比 顶空气相色谱法测定变压器油中溶解气体的分配常数 [J]. 色谱, 2004(5): 193-196.

(上接第 21 页)

(3) 在制订社会生活噪声控制标准时, 应注意对室内适宜声环境的保护, 对难以量化的噪声扰民行为, 制订规范加以控制。

(4) 加强对室外移动高噪声设备的管理, 主要是机动车辆、施工机械、园林机械、移动式空气压缩机等。通过制订产品噪声标准或实施噪声标签制度, 降低噪声排放水平, 减少敏感区域、时段的噪声污染。

[参考文献]

- [1] 《中国环境年鉴》编辑委员会. 中国环境年鉴 2004 [M]. 北京: 中国环境年鉴社, 2005.
- [2] USEPA/ONAC. Information on levels of environmental noise req-

uisite to protect public health and welfare with an adequate margin of safety [R]. Washington U. S. Government Printing Office, 1974.

- [3] BERGIUND B, LINDVALL T. Community noise [J]. Archives of the Center for Sensory Research, 1995 2(1): 1-195.
- [4] 恽立群, 鲍志高. 迪斯科舞厅噪声监测适用性问题的探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(1): 41-42.
- [5] The European Parliament and the Council of the European Union. On the approximation of the laws of the member states relating to the noise emission in the environment by equipment for use outdoors (DIRECTIVE 2000/14/EC) [J]. Official Journal of the European Communities 2000 162 1-78.

本栏目责任编辑 李文峻 薛光璞