

气相色谱法测定非甲烷总烃

赵小敏 陈璟士 陈霞

(温州市环境监测中心站 浙江 温州 325002)

摘要:本文采用《空气和废气监测分析方法(第四版)》P585~P587总烃和非甲烷总烃测定方法一(B)利用六通阀定量环进样来测定环境空气以及废气中的非甲烷总烃浓度,对仪器条件进行优化,方法的检出限为0.13 mg/m³,标样总烃相对标准偏差为0.4%,甲烷的相对标准偏差为1.2%,总烃的加标回收率为100.9%~101.6%,甲烷的加标回收率为102.4%~102.6%,该方法操作简单,分析速度快,实验结果满意。

关键词:气相色谱法 非甲烷总烃 定量环

中图分类号:X502 文献标识码:A 文章编号:(G)10045(2010)03-34-03

非甲烷总烃(NMHC)通常是指除甲烷以外的所有可挥发的碳氢化合物(其中主要是C₂~C₈),又称非甲烷总烃。大气中的NMHC超过一定浓度,除直接对人体健康有害外,在一定条件下经日光照射还能产生光化学烟雾,对环境和人类造成危害。其测定方法主要分为热解析法和直接进样法,其中直接进样法采样简单,分析方便,结果也容易处理;而热解析法采样繁琐,分析时间长,同时对热解析管要求也高,容易造成交叉污染。本文采用直接进样法来分析非甲烷总烃,利用针筒采样,六通阀定量环进样方式分别测定总烃以及甲烷,来求得非甲烷总烃浓度。

1 原理^[1]

用气相色谱仪以火焰离子化检测器分别测定空气中的总烃及甲烷的含量,两者之差即为非甲烷总烃的含量。

以氮气为载气测定总烃时,总烃的峰中包括着氧峰,气样中的氧产生正干扰。在固定色谱条件下,一定量氧的响应值是固定的。因此可以用净化空气求出空白值,从总烃峰中扣除,以消除氧的干扰。

2 仪器和试剂^[2]

(1)安捷伦7890气相色谱仪器:带双FID检测

器,双进样阀双1mL定量环。

(2)甲烷标准气体:10ppm,以氮气为底气(环境保护部标准物质研究所)。

(3)高纯空气(上海豪杰特种气体有限公司)。

(4)气体采样针筒(100mL)。

3 实验条件

在测定甲烷以及总烃浓度时仪器设置条件如下表1:

表1 总烃以及甲烷测定条件

测定条件	总烃	甲烷
柱子	长1m,内径2mm不锈钢柱子,填充60~80目玻璃微珠	长3m,内径2mm不锈钢柱子,填充60~80目CDx-502
阀箱温度/°C	120	100
炉温	100	60
气压(用辅助EPC控制)	25	15
检测器温度/°C	300	300
氢气流速/mL/min	40	40
空气流速/mL/min	350	350
其它条件	设置阀0.1min开 0.6min关	设置阀0.1min开 0.6min关

4 试验结果

将六通阀排气管接入水中,直接用100mL气体采样针筒连接气相色谱仪阀进样口,推入足够量气

表 2 标样重复测定的峰面积以及标准偏差

项目	出峰时间 min	峰面积								相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6	7	平均	
甲烷	0.764	122.4	122.3	123.3	123.8	121.9	122.4	122.4	122.7	0.4%
总烃	0.162	117.1	116.5	117.0	115.7	115.1	114.8	113.3	115.6	1.2%

表 3 高纯空气多次测定结果

测定序号	甲烷	总烃
1	0.87	14.91
2	0.91	14.93
3	0.82	15.80
4	0.91	16.20
5	0.93	15.81
6	0.99	16.64
7	0.58	16.81
8	0.81	16.89
9	0.58	16.66
10	0.61	15.99
11	0.63	15.47
平均	0.79	16.01
标准偏差	0.16	0.71

计算公式:总烃(以甲烷计, mg/m^3)= $(h_1-h_a) \times C_s / h_s^1$

甲烷(mg/m^3)= $h_m \times C_s / h_s^1$

以上两浓度之差即为非甲烷总烃浓度。

式中 h_1 ——气样中总烃峰面积(包括氧峰)。

h_a ——除烃净化空气中的氧的峰面积。

h_s ——甲烷标准气体经空柱后测定的峰面积。

h_m ——气样中甲烷的峰面积。

h_s^1 ——甲烷标准气体经过 GDX-502 柱测得的峰面积。

C_s ——甲烷标准气体的浓度 mg/m^3 , 即 $\text{ppm} \times 16.0/22.4$ (16.0 为甲烷分子量)。

注:方法上以上符号所指的为峰高,而我们这里用峰面积来代替

体,看到排气口持续排出大量气体后为止。

4.1 标样分析

此方法单点校准,10ppm 甲烷标准气体,分别测定甲烷和总烃,结果如下:

表 2 标样重复测定的峰面积以及标准偏差

$10\text{ppm 甲烷} = 10 \times 16 / 22.4 = 7.143 \text{mg}/\text{m}^3$

标准出峰早,重现性好,符合实验要求。

4.2 空白样品实验

以高纯空气代替净化空气进样,分别测定甲烷和总烃,方法上只要求在总烃柱上测出氧峰,但是由于高纯空气依然可能含有低浓度的甲烷,因而分别在两柱上测定,其中氧峰在甲烷柱上不干扰甲烷浓度的测定。重复测定 11 次,结果如表 3:

表 3 高纯空气多次测定结果

以上结果表明净化空气中含有微量的甲烷,浓度为 $0.79 \times 7.143 / 122.7 \approx 0.05 \text{mg}/\text{m}^3$,甲烷的响应在总烃柱和甲烷柱上基本差不多,总烃中的氧峰响应应为总烃响应减去甲烷响应= $16.01 - 0.79 = 15.22$ 。

4.3 某实际气体样品监测数据

用针筒从某企业厂界以及排气筒进出点分别抽取样品,测定结果如下:

表 4 实样气体监测数据^[3]

非甲烷总烃 50.0

4.4 加标回收

用针筒采集实际样品,分别测定总烃和甲烷后,将针筒内气体准确推到 80mL 刻度,再用盛有甲烷的针筒准确加入 20mL10ppm 甲烷标气,混匀后测定甲烷以及总烃,由于加入甲烷标气后对原样起到稀释的作用,回收率的计算可通过总量回收进行。

表 5 为加标回收计算表。

由于总烃中包含氧峰,而加入的标气是以氮气为载体,如计算非甲烷总烃加标回收时会存在对氧峰的稀释问题,而无法准确计算,因此用总烃以及甲烷的加标回收来代替,结果非常理想。

4.5 检出限计算

按 3 倍净化空气在总烃柱中标准偏差来计算检出限。

检出限 $DL = 0.71 \times 7.143 / 115.6 \times 3 = 0.13 \text{mg}/\text{m}^3$

本方法规定的检出限为 0.2ng(以甲烷计,进样量 1mL)换算后为 $0.2 \text{mg}/\text{m}^3$,实验所得的检出限略优于方法规定。

5 实验结论以及存在的问题

(1)测定结果浓度表示问题:此方法测定的非甲烷总烃浓度以甲烷计,而《HJT 38-1999 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》方法所测定

表 4 实样气体监测数据

监测源	峰面积						减去氧气峰 后面积	总烃、甲烷或非甲烷总 烃浓度(mg/m ³)
	1	2	3	平均	相对标准偏差			
厂界空气	甲烷	22.71	23.03	22.65	22.80	0.9%	--	1.33
	总烃	65.19	64.42	64.46	64.69	0.7%	49.47	2.88
	非甲烷总烃							1.55
排气筒进气	甲烷	22.69	22.55	22.59	22.61	0.3%	--	1.32
	总烃	11128	11123	11125	11125	<0.1%	11110	646.8
	非甲烷总烃							645
排气筒出气	甲烷	22.48	22.46	22.19	22.37	0.7%	--	1.30
	总烃	888.5	907.8	890.5	895.6	1.2%	880.4	51.25
	非甲烷总烃							50.0

表 5 加标回收计算表

编号		加标前测定的总烃 (以甲烷计包括氧)或 者甲烷浓度(mg/m ³)	加标前体 积(mL)	加标后测定的总烃 (以甲烷计包括氧)或 者甲烷浓度(mg/m ³)	加标后体 积(mL)	实验测得的加 标量(ng)	实际加标 量(ng)	回收率
样品 1	总烃加标	6.36	80	6.53	100	144.2	142.9	100.9%
	甲烷加标	1.53	80	2.69	100	146.6	142.9	102.6%
样品 2	总烃加标	5.01	80	5.46	100	145.2	142.9	101.6%
	甲烷加标	1.52	80	2.68	100	146.4	142.9	102.4%

的非甲烷总烃浓度以碳计,两者结果需经过一定的折算才能统一。

(2)净化空气问题:用高纯空气代替净化空气可能含有微量的总烃,存在本底高的问题,对非甲烷总烃结果产生负干扰,容易产生负值。

(3)总烃出峰峰形不好看,存在肩峰,此点问题由于总烃柱为空柱,起不了分离效果,进样方式为定量环进样,进样具有一定的持续性,因而导致峰型较差,但是分析时的重现性好,不影响样品的分析结果。

(4)总体来说本方法操作简单、分析速度快、检

出限低、分析精度好、准确度高,可用于测定环境空气以及废气中的非甲烷总烃。

参考文献:

- [1] 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(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2003.
- [2] HJT 38-1999,固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法[S]
- [3] 齐文启,武攀峰,敬红.关于非甲烷总烃(NMHC)的测定及结果表示[J].中国环境监测,2009(4):30-31

word版下载: <http://www.ixueshu.com>

免费论文查重: <http://www.paperyy.com>

3亿免费文献下载: <http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重: http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载: <http://ppt.ixueshu.com>
