

气相色谱法测定高浓度甲烷气体中微量一氧化碳、二氧化碳含量

GC-181

摘要： 本文使用岛津气相色谱仪、两阀三柱分离技术、甲烷转化炉 (MTN) 和氢火焰离子化检测器 (FID) 建立了测定含高浓度甲烷气体中微量一氧化碳和二氧化碳的分析方法。阀切放空技术的使用避免了高浓度甲烷对微量一氧化碳、二氧化碳分离和检测的干扰；本方法具有重复性和灵敏度良好，分析时间短，操作简单等特点。

关键词： 气相色谱仪 高浓度甲烷 一氧化碳 二氧化碳

在合成、净化工艺中有这样一类气体，即含有微量一氧化碳、二氧化碳的高浓度甲烷气体（甲烷浓度在 5%~99% 内），如甲烷化工工艺气，LNG 工艺净化气等，对于此类气体，需测定其中的微量一氧化碳、二氧化碳含量。

通常，氢离子化检测器、甲烷转化炉 (MTN) 与氢火焰离子化检测器联用会用于气相色谱法分析 ppm 级的微量一氧化碳、二氧化碳。由于氢离子化检测器购置和使用成本都高的原因，甲烷转化炉 (MTN) 与氢火焰离子化检测器联用在此类分析中被广泛使用。

《GB/T 8984-2008 气体中一氧化碳二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱法》中规定了用 MTN、FID 的方式分析气体中的微量一氧化碳和二氧化碳浓度，但按此标准方法分析，当样品中含有高浓度甲烷则会干扰到微量一氧化碳和二氧化碳的定性和定量。

本文讨论的气相色谱分析方法在上述标准方法的基础上增加了中心切割功能把高浓度的甲烷放空，微量的一氧化碳和二氧化碳进入 MTN 和 FID，从而达到了准确测定高浓度甲烷样品中微量一氧化碳和二氧化碳的目的。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2010 Pro

1.2 分析条件

载气：N₂，纯度 ≥ 99.999%

柱温程序：60°C (2 min)_10°C / min-130°C (1 min)

MTN 温度：350°C

FID 温度：200°C

APC-1：N₂ 180 kPa

进样方式：自动阀，2.0 mL 定量环

PC-1：Porapak-N 1.0 m × 1/8 inch

备注：PC 为预柱，MC 为柱分析柱

APC-2：N₂ 180 kPa

APC-3：N₂ 78 kPa

MTN 补氢：H₂ 15 mL/min

MC-1：Shincarbont ST 1.0m × 1/8 inch

MC-2：Shincarbont ST 1.0m × 1/8 inch

■ 标准样品

由四川中测标物科技有限公司提供的标气：CO: 4.89 μL/L, CH₄: 16.9 L/L, CO₂: 5.28 μL/L, N₂ 平衡气。以此制作标准曲线。

■ 结果与讨论

3.1 标气色谱图

用 1.2 条件分析标准气体，色谱图见图 1。

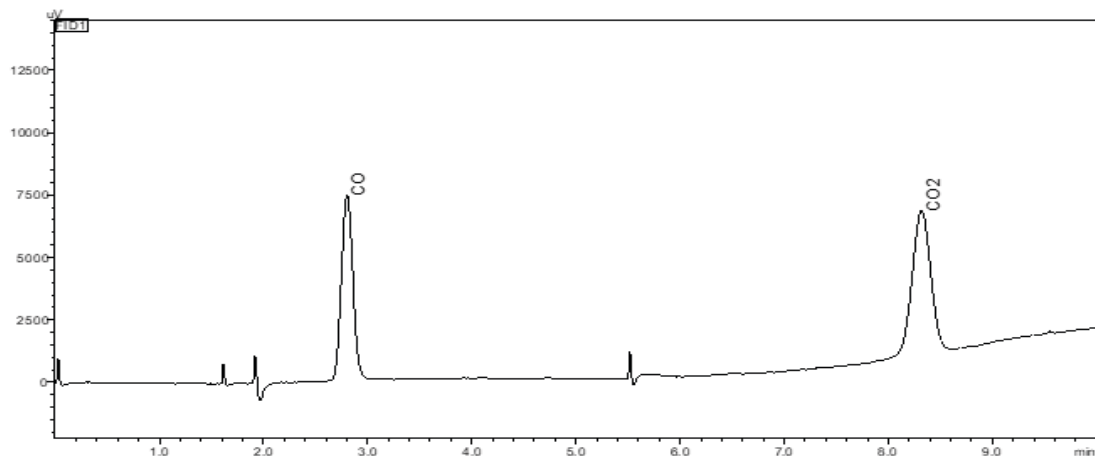


图 1 FID 色谱图

表 1 组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)
1	一氧化碳	carbon monoxide	630-08-0	2.804
2	二氧化碳	carbon dioxide	124-38-9	8.318

3.2 实验重复性和检出限

以此标样连续进样 3 次，考察仪器的重复性，实验测定结果见表 2。根据标准气体浓度值，计算气体组分的检出限，如表 2 所示。

表 2 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限

No.	中文名称	峰面积 RSD%	检出限 (μL/L)
1	一氧化碳	0.843	0.47
2	二氧化碳	0.653	0.65

■ 结论

本文建立了气相色谱仪测定高浓度甲烷气体中微量一氧化碳、二氧化碳的分析方法。分析结果表明：即使分析高纯甲烷 (大于 99.9%) 中微量一氧化碳、二氧化碳，甲烷也不会干扰到目标物的分离和检测，且目标物峰面积相对标准偏差优于 1.0%，检测限优于 1.0 μL/L；分离度好、灵敏度高，重复性好；还具有分析时间短，操作简单等特点。可依据此方法进行高甲烷气体样品中的微量一氧化碳、二氧化碳的测定。

岛津应用云

