

# 毛细管柱气相色谱法测定环境空气和工业废气中甲烷、总烃和非甲烷总烃

GC-187

**摘要：**本文介绍使用岛津气相色谱仪 GC-2010 Pro 毛细管柱双检测器系统对空气中甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定。该方法采用外标法定量，利用一个十通阀、两根毛细管色谱柱和两个 FID 分别检测甲烷和总烃，方法灵敏度高，甲烷和总烃的检出限均小于  $0.03 \text{ mg/m}^3$ ，定量限低于  $0.07 \text{ mg/m}^3$ ，重复性  $\text{RSD} < 0.6\%$ 。

**关键词：**气相色谱仪 毛细管柱 非甲烷总烃 总烃

甲烷是大气温室气体之一，总烃 (THC) 和非甲烷总烃 (NMHC) 是环境监测领域常用来指示空气和废气中有机污染物的综合性指标。HJ/T 38-2017 和 HJ/T 604-2017 中均明确指出，总烃是在上述标准规定的条件下，气相色谱氢火焰离子化检测器 (FID) 上有响应的气态有机化合物的总和；非甲烷总烃则是总烃扣除甲烷外的其他气态有机化合物总和 (除非另有说明，结果以碳计)。

由于人为活动的排放，环境中甲烷、总烃和非甲烷总烃等有机物污染物含量越来越高，对人类生存环境和健康产生了重要的不利影响。为保护地球环境，减少温室气体和挥发性有机污染物的排放，无论是生态环境检测部门，还是生产企业都十分关注这一综合

性指标，按照上述两个标准开展了一系列的分析监测工作。

在实际检测工作中，目前仍存在大量使用填充柱作为甲烷、总烃和非甲烷总烃的分析。由于实际样品中往往含有多种较为复杂的组分，使用填充柱分离效率不高，且对于部分组分有不可逆的吸附，导致背景信号升高，长期使用检测时检测结果很容易产生偏差。因此，使用毛细管柱系统进行分析成为一种更好的选择，可以有效避免上述问题。

本文在岛津 GC-2010 Pro 相色谱仪上采用一根 5A 分子筛毛细管柱分析甲烷，另一根脱活石英毛细管空柱对总烃进行测定，使用十通阀实现两路同时进样两个 FID 同步检测，方法重复性好。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GC-2010 Pro 气相色谱仪

### 1.2 测定原理

测试样品通过十通阀入口分别进入串联的两个 1mL 定量环，程序开始运行后，十通阀转动，载有样品的定量环被载气带入分析系统，分别进入 5A 分子筛毛细管色谱柱和脱活石英毛细管空柱，分离后被 FID1 和 FID2 分别检测。

### 1.3 分析条件

进样方式：十通进样阀，1mL 定量环

进样口 1 和进样口 2 温度：200°C

载气：N<sub>2</sub>

分流比：2:1

柱温程序：恒温 60°C

FID1 和 FID2 温度：200°C

阀箱温度：60°C

色谱柱：

Rt-Msieve 5A 30 m × 0.53 mm × 50 μm

Deactivated FS, 5 m × 0.53 mm

## ■ 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气。

甲烷标气浓度分别为 16  $\mu\text{mol/mol}$  和 800  $\mu\text{mol/mol}$ ，对应质量体积浓度为 11.43  $\text{mg/m}^3$  和 571.43  $\text{mg/m}^3$ ，氮气平衡。用高纯氮气稀释配制一系列不同浓度的甲烷标气，并依据待测样品浓度制作适宜的高或低浓度范围标准曲线，外标法定量。

### 2.2 样品制备

使用气袋或玻璃柱注射器按照 HJ/T 38 和 HJ/T 604 规定采样后，打开开关阀门并与分析系统进样口连接，按程序进样分析。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准气体样品色谱图

样品按 1.3 中的分析条件进入气相色谱分析，甲烷和总烃的色谱图如图 1、图 2 所示。使用除烃空气对氧气干扰进行验证，在甲烷柱和总烃柱上的色谱图见图 3 和 4。

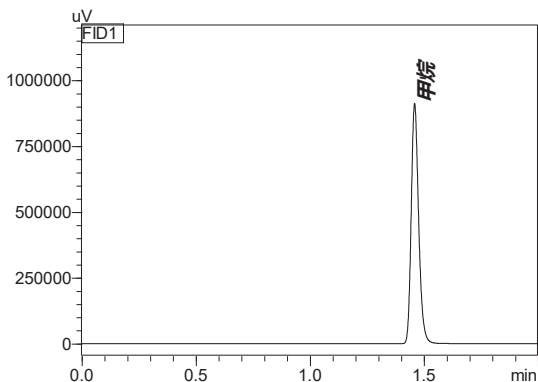


图 1 甲烷色谱图

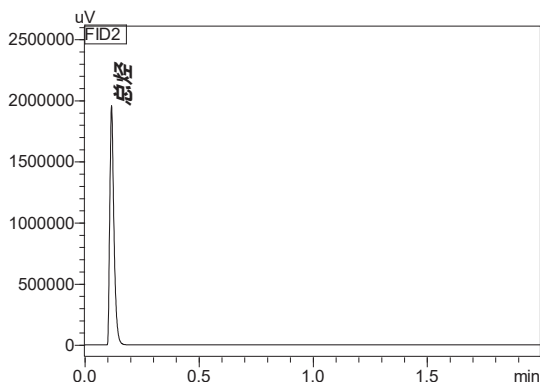


图 2 总烃色谱图

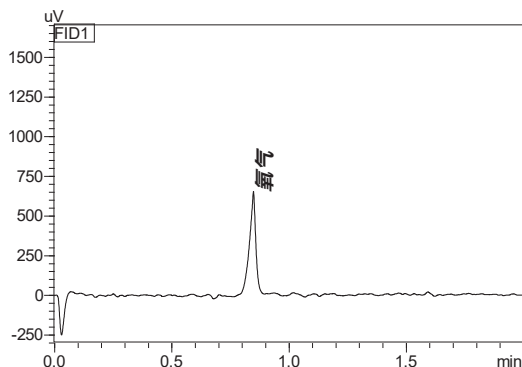


图 3 甲烷柱上除烃空气色谱图

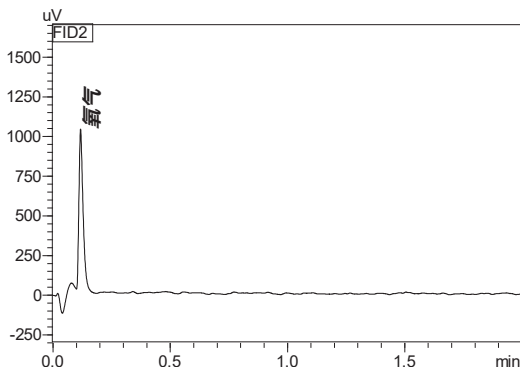


图 4 总烃柱上除烃空气色谱图

从图 3 和 4 可以看出，高浓度氧气仅对总烃响应产生影响，在甲烷柱上无其他杂质峰。通过测定计算得知，除烃空气的总烃含量以甲烷计仅为 0.265  $\text{mg/m}^3$ ，远小于标准规定值 0.4  $\text{mg/m}^3$ ，表明样品中干扰可以消除或忽略。

表 1 气体组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	甲烷	Methane	74-82-8	1.460
2	总烃	Total hydrocarbons	----	0.118
3	氧气	Oxygen	7782-44-7	

### 3.2 重复性测试与检出限

取标准气体 1mL 直接进入仪器，连续进样 3 次，考察仪器的重复性。根据标准品数据，按照公式计算气体组分的检出限 (S/N=3)，如表 2 所示。

表 2 甲烷和总烃的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 (mg/m <sup>3</sup> )
1	甲烷	0.339	0.023
2	总烃	0.515	0.020

## ■ 结论

本文利用岛津 GC-2010 Pro 系统气相建立了符合 HJ/T 38-2017 和 HJ/T 604-2017 标准要求的分析环境空气和工业废气中甲烷、总烃和非甲烷总烃的测定方法。该方法采用一个十通阀进样，双流路毛细管柱分离和双 FID 检测器系统，一次进样可以完成甲烷和总烃的快速测定，方法灵敏度高，甲烷和总烃的检出限均小于 0.03 mg/m<sup>3</sup>，定量限低于 0.07 mg/m<sup>3</sup>，重复性 RSD<0.6%。

岛津应用云

