

气相色谱法测定环境中温室气体及相关污染物组分

GC-188

摘要： 本文采用岛津 GC-2030 气相色谱仪建立了环境中温室气体及相关污染组成分析的通用型检测平台和测定方法。该方法灵敏度高，TCD 检测器分析 H₂S，方法检出限为 40 ppm；FID 检测器分析 CH₄、CO 和 CO₂，方法检出限小于 0.35 ppm，ECD 检测 N₂O 和 SF₆ 可以达到 1 ppb；方法整体重复性好，常量组分 RSD<0.1%；该系统适应性强，可满足微量温室气体组分检测，也可满足常量永久性气体分析，并可扩展检测至 C₆ 烃类，能广泛应用于环境温室气体检测、碳排放与硫氮等污染气体组分分析。

关键词： 温室气体 污染物 电子捕获检测器 ECD 氢火焰离子化检测器 FID 热导检测器 TCD

大气温室气体和污染物主要是矿物燃料燃烧等人类活动造成的，煤炭、石油和天然气的燃烧均会产生二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、烟尘等传统型大气污染物和二氧化碳、甲烷、氧化亚氮等温室气体，二者均以气体的形式排向大气，从而改变了大气的组成进而引起气候改变。

为应对气候变化，全球范围都在研究并构建低碳能源供给体系，并对“碳达峰”和“碳中和”提出了时间表和路线图，我国正在积极实施能源消耗总量和强度双控，无论从政府、生产企业还是社会需求层面，对于大气温室气体和污染物组成的关注度，以及相关

检测和监测数据的应用要求都越来越高、越来越广泛。

本文采用岛津 GC-2030 系统气相，建立了环境中温室气体及相关污染物组成分析的通用型检测平台和测定方法，可以对甲烷、二氧化碳、氧化亚氮、六氟化硫等温室气体与一氧化碳、乙烷、乙烯、乙炔等污染物以及氧气、氮气等常规气体进行快速分析，可实现自动程序进样并在 10 min 内完成检测。该方法适用性强，灵敏度高，可广泛用于企业、政府、高校和第三方检测机构对于环境中温室气体及常规气体污染物组成的检测和分析研究。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2030 气相色谱仪

1.2 测定原理

气体样品通过管路与阀进样口相连接，通过切换阀进样。载气把 3 个定量环中的样品分别带到三根预柱预分离，常量永久性气体和 C₂ 组分分别在 TCD 两个通道检测，其中 H₂、O₂、N₂、CH₄、CO 在 MS-5A 色谱柱进行分离被 TCD 一个通道检测，CO₂、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂ 等在 PLOT Q 色谱柱进行分离被 TCD 另一个通道检测，其他组分反吹；温室气体组分 CH₄、CO、CO₂、N₂O、SF₆ 通过 HayeSep D 色谱柱进行预分离，低浓度的 CH₄、CO、CO₂ 被 HayeSep D 色谱柱完全分离后，经过甲烷转化炉还原后被 FID 检测器检测，N₂O、SF₆ 经过 HayeSep D 色谱柱分离使用 ECD 检测。

1.3 分析条件

柱温程序：65°C (5 min) → 8°C /min → 90°C
(8 min)

MTN 温度：350°C

FID 温度：200°C

ECD 温度：300°C 1 nA

TCD 温度：150°C 150 mA

进样方式：阀进样

定量环：500 μL，100 μL，100 μL

阀箱温度：65°C

色谱柱：

HayeSep-D 80/100mesh 1 m

HayeSep-D 80/100mesh 2 m

Porapak-Q 80/100 mesh 1 m

Porapak-N 80/100mesh 1 m

Rt-Q PLOT 0.53 mm×20 μm×30 m

Rt-Msieve5A 0.53 mm×50 μm×30 m

■ 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。

标气 1 组成为 ($\mu\text{mol/mol}$): CH_4 10 ppm, CO 10.18 ppm, CO_2 10.13 ppm, N_2O 5.01 ppm, SF_6 4.76 ppm, 氮气平衡气;

标气 2 组成为 (mol/mol): H_2 4.93%, O_2 0.198%, CH_4 6%, CO 4.96%, CO_2 1.97%, C_2H_4 1.97%, C_2H_6 1.98%, C_2H_2 1.47%, H_2S 0.316%, N_2 平衡气。采用外标法制作标准曲线。

2.2 样品制备

使用大气采样器连接气袋或钢瓶, 打开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 标气的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析两种标准气体, 一次同步进样, 同时使用 FID 和 ECD 分析温室气体样品, 使用 TCD 分析永久性气体和轻烃。微量的 CO , CO_2 通过甲烷转化炉 (MTN), 转化为 CH_4 后, 同样品原有的 CH_4 一起由 FID 检测; 永久性气体 H_2 , O_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2S 和 C_2 轻烃由 TCD 进行检测。各通道分离样品的色谱图如图 1~3 所示, 各组分保留时间列于表 1、2 中。

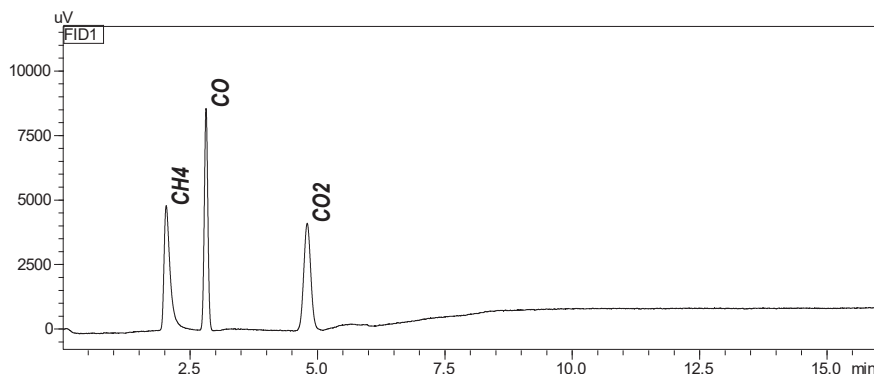


图 1 FID 通道色谱图

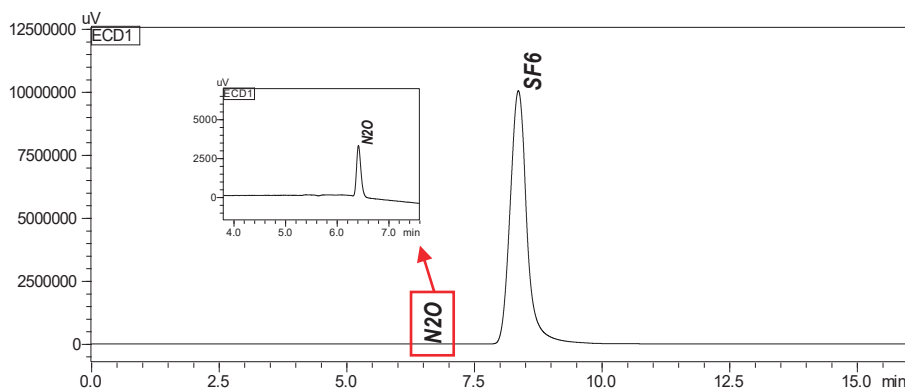


图 2 ECD 通道色谱图

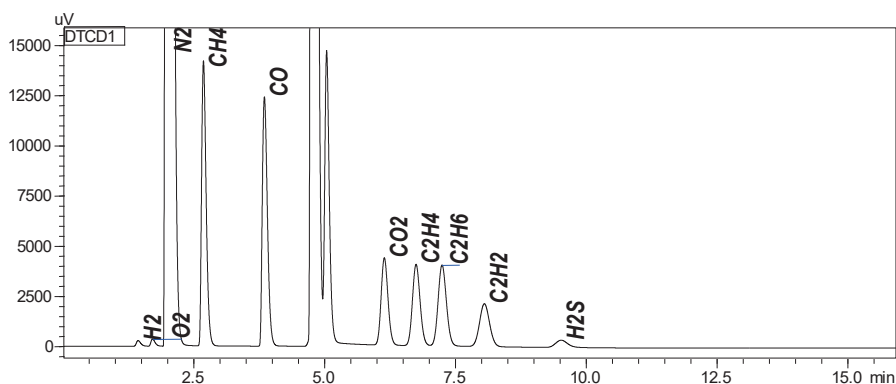


图3 TCD 通道色谱图

表1 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (FID,ECD)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	甲烷	Methane	74-82-8	1.932
2	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	2.039
3	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	2.821
4	一氧化二氮	Nitrous oxide	10024-97-2	4.807
5	六氟化硫	Sulfur hexafluoride	2551-62-4	6.417

表2 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (TCD)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氢气	Hydrogen	1333-74-0	1.446
2	氧气	Oxygen	7782-44-7	1.721
3	氮气	Nitrogen	7727-37-9	2.022
4	甲烷	Methane	74-82-8	2.694
5	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	3.859
6	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	6.151
7	乙烯	Ethylene	74-85-1	6.757
8	乙烷	Ethane	74-84-0	7.254
9	乙炔	Acetylene	74-86-2	8.063
10	硫化氢	Hydrogen sulfide	7783-06-4	9.531

3.2 实验重复性和检出限

使用 2.1 中两瓶标样连续进样 6 次, 考察仪器的重复性。峰面积重复性结果列于表 3、4。根据标准品数据, 计算气体组分的检出限 (S/N=3), 如表 3、4 所示。

表 3 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限 (FID,ECD)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	甲烷	0.468	0.28
2	一氧化碳	0.247	0.16
3	二氧化碳	0.725	0.32
4	一氧化二氮	0.337	0.13
5	六氟化硫	0.033	4.2×10^{-5}

表 4 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限 (TCD)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 (%)
1	氢气	0.157	0.060
2	氧气	0.440	0.002
3	氮气	0.006	0.002
4	甲烷	0.006	0.002
5	一氧化碳	0.005	0.001
6	二氧化碳	0.033	0.002
7	乙烯	0.024	0.002
8	乙烷	0.028	0.002
9	乙炔	0.027	0.002
10	硫化氢	0.053	0.004

■ 结论

本文利用岛津 GC-2030 系统气相建立分析环境中温室气体及相关污染组成分析的通用型检测平台和测定方法。该方法采用四阀八柱三检测器系统，一次进样可以同时完成温室气体和永久性气体及轻烃分析且可在 10 min 内完成，方法检出限值较低；该系统适应性强，可满足微量的温室气体组分检测，也可用于常量的永久性气体分析，并可扩展检测至 C_6 烃类，该系统能广泛应用于环境温室气体、工厂废气、碳排放与硫氮等污染气体组分检测分析、监测和研究等场景。

岛津应用云

