

Discussion on the Influence of Water Vapor in Exhaust Gas Samples on Methanol Determination

Tao Ji

Jiangsu Taihua Inspection Co., Ltd., Zhangjiagang, Jiangsu, 215634, China

Abstract

In environmental monitoring, methanol in exhaust gas is a common pollution factor. Currently, there are two main methods for detecting methanol in exhaust gas, one is HJ/T 33-1999 *Determination of Methanol in Fixed Pollution Source Exhaust Gas by Gas Chromatography*, and the other is *Gas Chromatography Method for Air and Exhaust Gas Monitoring Analysis* (Fourth Edition). The four edition book method uses water as the absorption liquid, which is not affected by the water vapor in the exhaust gas during the determination process. However, HJ/T 33-1999 uses a syringe or gas bag to directly collect gas samples and enter chromatography for analysis. When using this method for analysis, it is found that the peak time, peak shape, and response value of methanol will change due to the influence of water vapor, and the content of water vapor will also have a significant differential effect. In order to accurately determine the content of methanol in exhaust gas using the HJ/T 33-1999 method, this paper conducted some experimental research and exploration on the changes in the chromatographic peak time, peak shape, and response value of methanol under different concentrations of water gas.

Keywords

methanol; HJ / T33; gas chromatography; influence of water vapor

浅谈废气样品中水气对甲醇测定的影响

季陶

江苏泰华检验股份有限公司, 中国·江苏 张家港 215634

摘 要

在环境监测中, 废气中的甲醇是较常见的污染因子, 目前废气中甲醇检测主要有两种方法, 其一为HJ/T 33—1999《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》, 其二为《气相色谱法》《空气与废气监测分析方法》(第四版)。四版书方法采用水作为吸收液, 在测定过程中不受废气中水气的影响, 而HJ/T 33—1999采用注射器或气袋直接采集气体样品后直接进入色谱中进行分析, 在使用该方法分析的时候发现甲醇的出峰时间、峰形、响应值都会受水气的影响而发生变化, 水气的含量大小也对此有明显的差异化影响, 为使用HJ/T 33—1999方法较准确地测定出废气中甲醇的含量, 论文对不同浓度的水气对甲醇在色谱出峰的时间、峰形、响应值的变化做了一些实验性研究与探索。

关键词

甲醇; HJ/T33; 气相色谱法; 水气影响

1 实验过程

方法原理: 使用 1LPVF 材质的采气袋采集废气样品, 将样品通过六通阀进入气相色谱, 以氮气做载气, 采气携带含有甲醇(CH_3OH)的试样通过极性色谱柱, 流出色谱柱的甲醇由氢火焰离子化测器(FID)测定。以色谱出峰时间进行定性, 以色谱峰面积(或峰高)进行定量分析^[1]。

仪器设备: 气相色谱仪(安捷伦 8860)带氢火焰离子化检测器, 六通阀进样, 样品定量环 1mL; 色谱柱: 安捷

伦 DB-FFAP (30m × 0.32mm × 0.25 μm); 100mL 玻璃注射器; 1LPVF 材质采气袋。

试剂耗材: 甲醇标气 491 $\mu\text{mol/mol}$ (淄博安泽特种气体有限公司, 编号 AZ20230301-140)折算成质量浓度为 701 mg/m^3 ; 超纯水(加热煮沸后冷却待用)。

测试步骤:

①样品测试。用 1L 采气袋取得含有较高水气的样品 1L, 进行测试。

样品测定: 将样品依次直接注入 1mL 定量环中, 通过六通阀切换进入气相色谱中进行分析;

样品加标测定: 用 100mL 玻璃注射器取 96mL 样品, 在其中加入 5mL 浓度 701 mg/m^3 的标气, 摇晃后进行测定。测定结果见表 1, 测定谱图见图 1、图 2。

【作者简介】季陶(1986—), 男, 中国江苏泰兴人, 本科, 工程师, 从事环境污染物监测、环境监测质量管理研究。

表 1 曲线及样品测定结果

名称	14.0mg/m ³	28.0mg/m ³	42.1mg/m ³	56.1mg/m ³	70.1mg/m ³	样品	样品加标
峰顶点时间	3.893	3.866	3.847	3.832	3.818	3.751	3.729
响应峰面积	70.545	127.373	189.001	253.581	330.736	44.930	183.927
浓度 (mg/m ³)	14.0	28.0	42.1	56.1	70.1	9.66	39.8
曲线方程	y=4.6084x+0.416			R 值	0.998		

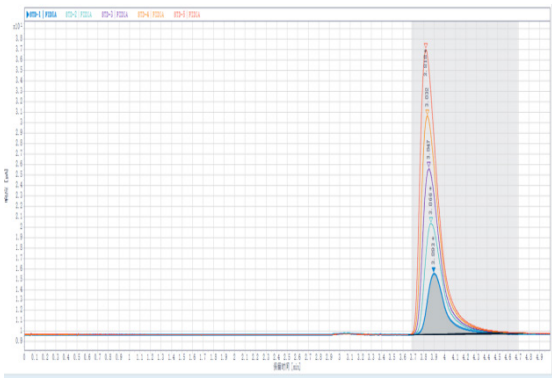


图 1 样品峰

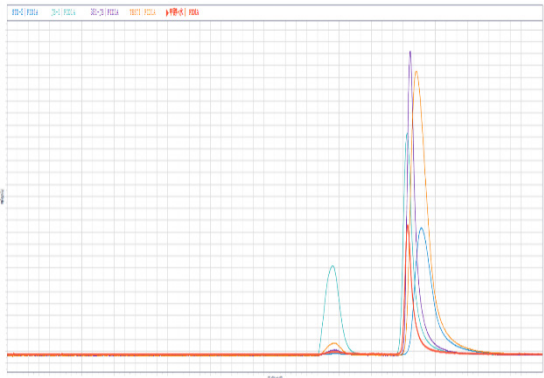


图 2 曲线峰

结果分析:

一是出峰时间分析。由曲线检测结果可以看出，由于甲醇在该色谱条件下的峰展较宽，随着甲醇浓度的增加，峰顶点时间向前出现了偏移，由 3.893min 偏移至 3.818min，偏移量 0.075min，出峰开始和结束时间未发生偏移，均在 3.68~4.60min 处，总出峰时长 0.92min。含有水气的样品甲醇峰顶点时间为 3.751 和 3.729，出峰开始和结束时间为 3.63~4.20min，总出峰时长 0.57min。含水气跟不含有水气的样品出峰时间出现明显的偏移，开始时间相差 0.05min，结束时间相差 0.4min。峰型也发生的明显的变化，除保持浓度越高峰顶点时间往前漂移的特性外，还有水气的总出峰时间明显变短，较不含水气的出峰总时长短 0.35min，峰型变窄。依据气相色谱定性分析，利用保留时间识别化合物，时间范围一般设置规则为相对值 5%，绝对值 0.1min，根据安捷伦气相色谱 3Q 认证 Retention time RSD ≤ 1.00%^[2]，在这种情况下如果根据曲线点最低浓度的出峰时间 3.893min 作为基准定性时间，那么含水气的样品出峰时间很可能就会偏出最佳定性范围而识别不出，更满足不了 3Q 认证的要求。

二是响应结果分析。含水气的样品检测浓度为 9.66mg/m³，折算到 96mL 里的含量为 0.927μg，加标后的样品浓度为 39.8mg/m³，含量为 3.98μg，回收量为 3.053μg，实际加标量 3.505μg，回收率 87%，满足衡量有机物分析的加标回收要求 60%~140%^[3]。加标回收结果虽满足质控要求，但出现了偏低的情况，这有可能是方法本身误差，也有可能是由于峰型变化而出现的响应值变化，为进一步探索其结果偏小的原因，进行对标气加水后进行测定研究。

②标气加水测试。为研究不同水气含量对甲醇出峰时间和响应值的影响，不同水气含量对不同甲醇含量的出峰

时间和响应值的影响，本次测试分为三组，将标气配置在 1LPVF 材质气袋中，标气的甲醇浓度分为低中高三种，分别是 7.01mg/m³、70.1mg/m³、140mg/m³，每组配置 5 个样；模拟各种实际样品中可能存在的水气含量对每组五个样品中依次加入 10μL、20μL、50μL、100μL、200μL 纯水，模拟低水气到高水气对甲醇的影响。根据水的分子量 18g/mol，水的密度 1kg/L，标况气体的摩尔体积 22.4L/mol，再根据公式：

$$V_{\text{水气}} = \rho_{\text{水}} \times V_{\text{水}} / M_{\text{水}} \times 22.4 \text{ (单位 mL)}$$

计算得：10μL 水变成水蒸气后的体积约为 12mL，在样品中的水气含量约为 1.2%、20μL 水变成水蒸气后的体积约为 24mL，在样品中的水气含量约为 2.4%、50μL 水变成水蒸气后的体积约为 60mL，在样品中的水气含量约为 6.0%、100μL 水变成水蒸气后的体积约为 120mL，在样品中的水气含量约为 12%、200μL 水变成水蒸气后的体积约为 240ml，在样品中的水气含量约为 24%。

样品配置：配置浓度为 7.01mg/m³、70.1mg/m³、140mg/m³ 的三组标气，每组 6 个，分别加入 0μL、10μL、20μL、50μL、100μL、200μL 纯水。

将三组样品放入温度为 105℃ 的烘箱中，平衡半小时将水彻底汽化（此处要注意气袋不能过满，以免在加热过程中膨胀裂开），取出汽化后的样品，平衡到室温后进行测定；

样品测定：将样品依次直接注入 1mL 定量环中，通过六通阀切换进入气相色谱中进行分析。

测定结果见表 2，色谱响应图见图 1。

结果分析：不同水气对不同浓度的甲醇的影响分析，体现在峰面积和响应时间两个方面。

一是对峰面积的影响：甲醇浓度为 7.01mg/m³ 的时候水气含量 1.2% 和 2.4% 的时候对峰面积没有明显的影

表 2 配置样品分析结果

水量 浓度	0μL	10μL	20μL	50μL	100μL	200μL
峰面积						
7.01mg/m ³	35.321	34.273	34.516	33.486	32.147	31.094
70.1mg/m ³	335.493	335.129	333.974	328.691	311.473	305.519
140mg/m ³	675.392	673.591	669.874	658.512	644.271	632.876
响应时间						
7.01mg/m ³	3.899	3.894	3.894	3.856	3.776	3.754
70.1mg/m ³	3.866	3.859	3.854	3.831	3.751	3.739
140mg/m ³	3.808	3.804	3.796	3.783	3.694	3.685

响，当水气浓度提升到 6.0% 的时候峰面积为无水气样品的 94.8%，出现了明显的变小趋势，当水气浓度提升到 12% 的时候峰面积下降到无水气样品的 91.0%，当水气浓度提升到 24% 的时候峰面积下降到无水气样品的 88.0%。

甲醇浓度为 70.1mg/m³ 的时候水气含量 1.2% 和 2.4% 的时候对峰面积没有明显的影响，当水气浓度提升到 6.0% 的时候峰面积下降到无水气样品的 98.0%，当水气浓度提升到 12% 的时候峰面积下降到无水气样品的 92.8%，当水气浓度提升到 24% 的时候峰面积下降到无水气样品的 91.1%。

甲醇浓度为 140mg/m³ 的时候水气含量 1.2% 和 2.4% 的时候对峰面积没有明显的影响，当水气浓度提升到 6.0% 的时候峰面积下降到无水气样品的 97.5%，当水气浓度提升到 12% 的时候峰面积下降到无水气样品的 95.4%，当水气浓度提升到 24% 的时候峰面积下降到无水气样品的 93.7%。

由结果可以看出，低浓度的水气含量对甲醇的峰面积影响不大，随着水气的增加，影响越来越大；随着甲醇浓度的增加，水气的影响越来越小。

二是对响应时间的影响。甲醇浓度为 7.01mg/m³ 的时候水气含量 1.2% 和 2.4% 的时候对峰面积没有明显的影响，当水气浓度提升到 6.0% 的时候峰面积为无水气样品的 98.9%，出现了明显的变小趋势，当水气浓度提升到 12% 的时候峰面积下降到无水气样品的 96.8%，当水气浓度提升到 24% 的时候峰面积下降到无水气样品的 96.3%。

甲醇浓度为 70.1 mg/m³ 的时候水气含量 1.2% 和 2.4% 的时候对峰面积没有明显的影响，当水气浓度提升到 6.0% 的时候峰面积下降到无水气样品的 99.1%，当水气浓度提升到 12% 的时候峰面积下降到无水气样品的 97.0%，当水气浓度提升到 24% 的时候峰面积下降到无水气样品的 96.7%。

甲醇浓度为 140 mg/m³ 的时候水气含量 1.2% 和 2.4% 的时候对峰面积没有明显的影响，当水气浓度提升到 6.0% 的时候峰面积下降到无水气样品的 99.3%，当水气浓度提升到 12% 的时候峰面积下降到无水气样品的 97.0%，

当水气浓度提升到 24% 的时候峰面积下降到无水气样品的 96.8%。

由结果可以看出，低浓度的水气含量对甲醇的响应时间影响不大，随着水气的增加，影响越来越大；随着甲醇浓度的增加，水气的影响变化趋势一致。

③原因分析：出现该结果可能来自两个方面的影响，一是水气对气相色谱仪性能的影响。水气会增加气相色谱仪的噪声，当气相色谱仪遇到水气时，其对流量计、检测器等系统产生的噪声会增加，导致峰的背景噪声也会增加，进而影响分离效果，其次，水气会影响色谱柱的性能，影响其分离效果和检测结果的准确性；二是水与甲醇为互溶物质，在色谱柱中相互作用，会导致色谱柱的分离效果变差。同时，水蒸气中会含有一些游离的离子和杂质，这些成分会干扰样品成分的检测，并降低检测结果的准确性。由这两个原因导致响应时间的提前和峰面积的变小。

④应对策略：采样时，对含湿量高于 6% 以上的废气，在采样前端增加除湿装置，以降低水气的含量，从而降低分析带来的影响。采用 1L 气袋采样，以保证分析过程出现异常时有足够的样品进行下一步处理；分析时，当发现样品响应时间出现明显的偏离时，确定是水气的影响时，可采用工作曲线来定量样品，用样品稀释标气配置曲线，引入系统误差，从而消除样品的水气影响。

2 实验总结

在环境监测过程中，废气样品的成分往往比较繁杂，而分析方法中可能没有提到所有的干扰物质及消除方法，特别是一些比较早期的分析方法。我们在监测的过程，如果发现问题可以采用一些更先进的采样方法和分析方法加以改进，针对性地消除干扰，以得到准确的监测结果。

参考文献

[1] HJ/T 33—1999 固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法[S].
[2] Agilent CrossLab Compliance Services Standard OQ Test Suite[N].
[3] 江苏省日常环境监测质量控制样采集、分析控制要求(苏环监测[2006]60号)[S].