

Methane, total hydrocarbon, and total non-methane hydrocarbon determination in gas samples by gas chromatography

Huihui Yang

Anhui Huangshan Ecological environment Monitoring Center, Huangshan, Anhui, 245000, China

Abstract

According to the determination of total hydrocarbon, methane and non-methane total hydrocarbons in waste gas of fixed sources (HJ 38-2017) [1] and the determination of total hydrocarbon, methane and non-methane total hydrocarbons, direct injection and total hydrocarbons in gas samples (HJ 604-2017) [2]. The experimental results show that the linear correlation coefficient, detection limit, lower measurement limit, accuracy and precision can effectively meet the requirements of the method.

Keywords

gas chromatography; methane; total hydrocarbon; non-methane total hydrocarbon; gas sample

气相色谱法测定气体样品中甲烷、总烃和非甲烷总烃

杨慧慧

安徽省黄山生态环境监测中心, 中国·安徽 黄山 245000

摘要

依据《固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定气相色谱法》(HJ 38-2017) [1]及《环境空气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定直接进样-气相色谱法》(HJ 604-2017) [2], 采用气相色谱法对气体样品中的甲烷、总烃和非甲烷总烃开展测定。实验结果表明, 曲线线性相关系数、检出限和测定下限、正确度、精密度均可有效满足方法的要求。

关键词

气相色谱法; 甲烷; 总烃; 非甲烷总烃; 气体样品

1 引言

甲烷(CH_4)是一种温室气体, 其温室效应是 CO_2 的25倍, 当空气中甲烷浓度达到25~30%时, 可引起头痛、乏力、心跳加速等, 甚至导致窒息死亡。总烃和非甲烷总烃是指示环境空气、废气中有机污染的常用综合指标之一, 当其超过一定浓度, 除对人体健康有直接危害外, 一定条件下经过日光照射还会产生光化学烟雾, 对环境 and 人类造成二次危害^[3]。因此, 有必要对环境空气和污染源废气中的总烃、甲烷和非甲烷总烃进行测定, 为生态环境保护工作做好数据支撑^[4]。本文依据 HJ 38-2017 和 HJ 604-2017, 采用气相色谱法对气体样品中的总烃、甲烷和非甲烷总烃开展分析测定。

2 材料与方法

2.1 方法原理

将气体样品注入具双柱和双氢火焰离子化检测器的气相色谱仪, 分别在甲烷柱和总烃柱上测得甲烷和总烃含量,

总烃含量减去甲烷含量后, 即为非甲烷总烃的含量。以除烃空气为样品, 测定氧在总烃上的响应值, 以扣除样品中的氧对总烃测定的干扰。

2.2 仪器及设备

采样容器, 100ml 全玻璃材质注射器, 清洗干燥后备用; 避光样品保存箱; 安捷伦 7820A 气相色谱仪, 进样阀带 1ml 定量管, 双柱双 FID 检测器; 甲烷色谱柱, $2\text{m} \times 4\text{mm}$ 不锈钢柱, 填充 GDX-104 担体; 总烃色谱柱, $2\text{m} \times 4\text{mm}$ 不锈钢柱, 填充硅烷化玻璃微珠; 66A-0 型数显电热恒温干燥箱。

2.3 试剂及材料

除烃空气, 本次实验中测试除烃空气, 总烃含量(含氧峰)为 $0.18\text{mg}/\text{m}^3$ (以甲烷计), 满足方法要求; 高纯氢气; 空气; 高纯氮气, 总烃测定结果低于方法检出限; 甲烷标准气体, 平衡气为氮气, 浓度分别为 $0.993/5.03/10.0/401/788\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

2.4 样品的采集和保存

固定污染源废气按 GB/T 16157 和 HJ/T 397、无组织排放监控点空气按 HJ/T 55、环境空气按 HJ 194 和 HJ 664 的相关规定进行布点和采样。玻璃注射器先用样品气至少清洗

【作者简介】杨慧慧(1989-), 女, 中国安徽宣城人, 硕士, 工程师, 从事生态环境监测研究。

3次后采样,满刻度采样后用惰性密封头密封。样品常温避光保存,保存、运送过程中保持针头端向下。尽快分析,放置时间不超过8h。

3 结果与讨论

3.1 校准曲线的绘制

以100ml玻璃注射器为容器,用高纯氮气将788 $\mu\text{mol/mol}$ 和10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 甲烷标准气稀释,配制校准系列,建立高、低浓度校准曲线。测定总烃和甲烷,以浓度($\mu\text{mol/mol}$)为纵坐标,对应的色谱响应峰面积为横坐标,绘制总烃、甲烷的校准曲线。浓度范围和校准曲线的线性相关系数见表1。高、低浓度校准曲线测量,总烃、甲烷线性相关系数均为0.998,满足方法 ≥ 0.995 的要求。

3.2 检出限和测定下限

使用高纯氮气将0.993 $\mu\text{mol/mol}$ 的甲烷标气稀释5倍,得到浓度为0.199 $\mu\text{mol/mol}$ (0.142 mg/m^3 ,以甲烷计)的低

浓度样品,完成7次测定。计算7次测定结果的标准偏差S,根据公式 $\text{MDL} = S \times 3.143$,分别计算甲烷检出限、总烃检出限^[9]。因为非甲烷总烃为总烃与甲烷测定值之差,所以非甲烷总烃检出限以两者较高值计。总烃、甲烷检出限和测定下限统计见表2。

总烃、甲烷、非甲烷总烃的检出限分别为0.03 mg/m^3 (以甲烷计)、0.04 mg/m^3 (以甲烷计)、0.03 mg/m^3 (以碳计),均低于方法中所列的检出限。

3.3 精密度

对5个不同浓度水平(0.993、5.03、10.0、401、788 $\mu\text{mol/mol}$)的甲烷标准气进行总烃、甲烷的分析,按全程序每个样品平行测定6次,统计平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数,实验结果见表3、表4。

选取3个实际样品(固定污染源有组织排放废气、无组织排放监控点空气和环境空气)及其加标样品进行总烃、甲烷的分析,平行测定6次,测定结果见表5、表6。

表1 浓度范围和校准曲线的线性相关系数表

目标物	低浓度曲线		高浓度曲线	
	总烃	甲烷	总烃	甲烷
浓度点 ($\mu\text{mol/mol}$)	2.00/4.00/6.00/8.00/10.0		39.4/78.8/197/394/788	
相关系数	0.998	0.998	0.998	0.998
回归方程	$y=1.19245e-005x+0.0844510$	$y=1.10772e-005x+0.0792392$	$y=1.22315e-005x+3.45036$	$y=1.13700e-005x+3.90806$

表2 总烃、甲烷检出限和测定下限统计表

测定编号	总烃	甲烷
测定结果($\mu\text{mol/mol}$)	0.20/0.21/0.21/0.22/0.22/0.23/0.24	0.19/0.20/0.20/0.21/0.22/0.22/0.23
平均值($\mu\text{mol/mol}$)	0.22	0.21
标准偏差S	0.013	0.014
t值	3.143	
检出限,以甲烷计(mg/m^3)	0.03	0.04
测定下限,以甲烷计(mg/m^3)	0.12	0.16

表3 总烃方法精密度、准确度测试数据汇总表

测定编号	有证标气($\mu\text{mol/mol}$)	0.993	5.03	10.0	401	788
平均值($\mu\text{mol/mol}$)		1.08	5.02	9.96	413	806
标准偏差S		0.0052	0.038	0.10	3.5	11
相对标准偏差RSD(%)		0.48	0.76	1.0	0.85	1.4
相对误差RE(%)		8.8	-0.20	-0.40	3.0	2.3

表4 甲烷方法精密度、准确度测试数据汇总表

测定编号	有证标气($\mu\text{mol/mol}$)	0.993	5.03	10.0	401	788
平均值($\mu\text{mol/mol}$)		1.08	5.02	9.98	414	805
标准偏差S		0.0075	0.031	0.11	2.5	6.7
相对标准偏差RSD(%)		0.69	0.62	1.1	0.60	0.83
相对误差RE(%)		8.8	-0.20	-0.20	3.2	2.2

总烃实验室内相对标准偏差为 0.27%~2.6%，甲烷实验室内相对标准偏差为 0.37%~1.3%。

3.4 准确度

准确度采用测定有证标气和实际样加标回收的方法来进行检验。

3.4.1 有证标气的测定

对 5 个不同浓度水平 (0.993、5.03、10.0、401、788 $\mu\text{mol/mol}$) 的甲烷标准气进行总烃、甲烷的测定,按全程序每个样品平行测定 6 次,统计平均值、相对误差。结果见表 3、表 4。

总烃、甲烷单次测定值相对误差均低于 10%,测定均值的相对误差绝对值范围分别为 0.20~8.8%、0.20~8.8%。

3.4.2 实际样加标回收实验

对固定污染源有组织排放废气、无组织排放监控点空气和环境空气实际样品进行总烃、甲烷的加标回收实验:

取环境空气实际样品 50ml、标气 (5.03 $\mu\text{mol/mol}$) 50ml,在注射器内混匀测定;取无组织排放监控点空气实际样品 50ml、标气 (10.0 $\mu\text{mol/mol}$) 50ml,在注射器内混匀测定;取固定污染源有组织排放废气实际样品 75ml、标气 (80.2 $\mu\text{mol/mol}$,用高纯氮气将 401 $\mu\text{mol/mol}$ 标气稀释 5 倍所得) 25 ml,在注射器内混匀测定。测定结果统计见表 5、表 6。

总烃、甲烷加标回收率分别为 92.5%~120% 和 92.5%~115%。

表 5 总烃实际样品加标回收测定结果

测定编号	实际样品	环境空气		无组织排放监控点空气		固定污染源有组织废气	
	样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	2.62	2.62	3.64	2.46	6.34	18.2	37.6
标准偏差 S	0.069	0.069	0.010	0.027	0.041	0.063	0.20
相对标准偏差 RSD (%)	2.6	2.6	0.27	1.1	0.65	0.35	0.53
平均值 (以甲烷计, mg/m^3)	1.87	1.87	2.60	1.76	4.53	13.0	26.9
加标量 (μg)		0.180		0.357		1.43	
加标回收率 (%)		92.5		102		120	

注 1: 利用有证标气配制实际样品加标样时,氧峰也会同步稀释。为了方便计算,本次统计总烃测值均不扣除氧峰。

表 6 甲烷实际样品加标回收测定结果

测定编号	实际样品	环境空气		无组织排放监控点空气		固定污染源有组织废气	
	样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	2.20	2.20	3.43	2.06	6.04	17.2	35.8
标准偏差 S	0.028	0.028	0.019	0.012	0.041	0.063	0.18
相对标准偏差 RSD (%)	1.3	1.3	0.55	0.58	0.68	0.37	0.50
平均值 (以甲烷计, mg/m^3)	1.57	1.57	2.45	1.47	4.31	12.3	25.6
加标量 (μg)		0.180		0.357		1.43	
加标回收率 (%)		92.5		100		115	

4 结论

配制高、低浓度校准曲线,总烃、甲烷的线性相关系数均为 0.998,满足 ≥ 0.995 的方法要求。配制浓度为 0.199 $\mu\text{mol/mol}$ (0.142 mg/m^3 ,以甲烷计) 的样品,平行测定 7 次,得出总烃、甲烷、非甲烷总烃的检出限分别为 0.03 mg/m^3 (以甲烷计)、0.04 mg/m^3 (以甲烷计)、0.03 mg/m^3 (以碳计),均低于方法所列的检出限。对 5 个不同浓度水平 (0.993、5.03、10.0、401、788 $\mu\text{mol/mol}$) 的甲烷标准气和 3 类实际样品及其加标样进行总烃、甲烷的分析,每个样品平行测定 6 次,总烃实验室内相对标准偏差为 0.27%~2.6%,甲烷实验室内相对标准偏差为 0.37%~1.3%。对 5 个不同浓度水平 (0.993、5.03、10.0、401、788 $\mu\text{mol/mol}$) 的甲烷标准气进行测定,总烃、甲烷单次测定值相对误差均低于 10%,测定均值的相对误差绝对值范围分别为 0.20~8.8%、0.20~8.8%,满足方法

要求;对固定污染源有组织排放废气、无组织排放监控点空气和环境空气实际样品进行总烃、甲烷的加标回收实验,总烃、甲烷加标回收率分别为 92.5%~120% 和 92.5%~115%。

参考文献

- [1] HJ 38-2017, 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法[S].北京:环境保护部,2017-12-29.
- [2] HJ 604-2017, 环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法[S].北京:环境保护部,2017-12-14.
- [3] 朱志良.关于非甲烷总烃作为职业病危害因素检测与评价的讨论[J].实用预防医学,2015(10):1266-1267.
- [4] 董凯,孙艳亭,邵明芹.基于环境空气监测的直接进样-气相色谱法的测定验证[J].绿色科技,2022,24(18):175-178.
- [5] HJ168-2020, 环境监测分析方法标准制定技术导则[S].北京:生态环境部,2021.