

大气污染物的气相色谱分析*

金 文 珠

(中国科学院化学研究所)

我国第一辆大气污染监测车胜利研制成功,在试运行期间性能良好。监测车对大气污染物中的一氧化碳、甲烷、乙烯、乙炔和总烃的测定采用了小型气相色谱仪。除总烃单独分析外**,其它四种组分要求同时分析,仪器必需满足以下的条件:(1)大气中这些污染物的浓度为1—300ppm,要求检测器的灵敏度高,所以选用了氢焰离子化检测器;(2)各色谱峰之间的分离必须完全,要求峰形对称、锐而陡,便于峰高定量;(3)为避免仪器操作复杂化,柱温不宜过高,最好在50℃以便于控制,不必采用程序升温技术;(4)分析周期要短,尽量减少载气消耗量。

一、色谱分离柱的选择

对于CO和CH₄的分析,目前大都用分子筛柱(5A或13X)。但这种固定相容易吸收CO₂和水分而中毒失效,重新活化后才能继续使用。C₂烃的分析也需寻找一种性能稳定、分离效果高的色谱柱。我们试用了TDX-02B和GDX-502两种固定相。

实验证明,低温下的TDX-02B柱可以分离空气与CO,效果较TDX-01好,但C₂烃保留时间过长,峰形扁平,无法进行定量分析。柱温升至120℃以上可以使C₂烃较快地馏出,峰形有改进,但此时空气峰又掩盖了CO峰,使后者无法测定。因此,单用TDX-02B柱同时分析四种组分有困难。

在GDX-502柱上CO、CH₄和C₂烃可以得到很好的分离,但空气峰掩盖了CO

峰,干扰了后者的测定。原设想采用氢焰离子化检测器可以使空气不出讯号,但通过实验发现空气峰的干扰并不能消除,因此单用GDX-502柱同时分析四种组分也不可能。

根据实验结果,确定了采用双柱并联系统,即用TDX-02B分析CO和GDX-502分析CH₄、C₂H₄和C₂H₆。为了缩短分析周期和避免大气中重组分对色谱柱污染,还使用了GDX-104和GDX-102分别作为TDX-02B和GDX-502的预分离柱,建立了这四种组分的分析方法,满足了监测车的要求。

实验条件如下:

仪器:北京分析仪器厂SP-2307型气相色谱仪,图1为系统方框图。

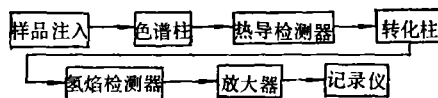


图1 系统示意图

转化柱:25厘米U形柱,内填大连红光化工厂405载体制的镍催化剂,将CO转化为CH₄。

载气:高纯氢; 助燃气:压缩空气;
辅助气:氮。

进样:用1毫升注射器或六通定量管。

1. TDX-01柱

用长1米内径3毫米的不锈钢柱,柱温

* 陈秀蓉、沈德康同志参加了部分工作

** 本文从略

50℃ 时,空气峰拖尾严重,CO 在拖尾部分出峰。

2. TDX-02B 柱

用长 1 米内径 3 毫米的不锈钢柱,在柱温 50℃ 时,大量空气可与微量 CO 很好地分离,CO 峰锐而陡且对称,适于峰高定量。此柱寿命长,又不致被 CO₂、H₂O 或腐蚀性硫化物所污染。若加大 TDX-02B 柱后气阻并降低转化炉温度,则对分离更有利。

3. GDX-502 柱

用长 5 米内径 3 毫米的不锈钢柱,固定相先在 130℃ 通高纯氮处理 8 小时以上后装柱。柱温在 50℃ 时 CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₂H₂ 分离良好,各组峰形锐陡对称,适于峰高定量。

在 50℃ 柱温下,实验表明载气流速在 47—75 毫升/分范围内改变不影响对四个组分的分离。采用高载气流速可加速分析周期。

在 GDX-502 上,样品中的大量空气通过氢焰离子化检测器反常地给出讯号,掩盖了 CO 峰,使该柱不能同时测定四个组分。为此,我们进行了下列实验:

实验一:

GDX-104(4米×φ3) → 转化炉 → GDX-502

(4米×φ3) → 氢焰离子化检测器

$T_c = 50^\circ\text{C}$, $T_d = 126^\circ\text{C}$, $T_{\text{转化炉}} = 350^\circ\text{C}$

样 品	保 留 时 间	
	峰 ₁	峰 ₂
空气	1'44"	1'55"
纯N ₂	1'44"	
纯O ₂		1'56"
纯CO		1'55"

在这个实验中, GDX-104 和 GDX-502 对于 N₂ 和 O₂ 均无分离作用, 而 1 毫升空气样品却给出两个峰, 峰₁ 为 N₂, 峰₂ 显然为 O₂, 与纯 O₂ 和 CO 的保留时间相同。这说明空气

中的 O₂ 可以和 CO 一样地被镍催化剂转化为 CH₄, 由 GDX-502 柱分离后在氢焰离子化检测器上给出讯号。另外, 纯 N₂ 经转化柱后也有讯号, 但讯号较小。

实验二:

405 载体(45厘米) → 转化炉 → TDX-02

(1米×φ3) → 氢焰离子化检测器

$T_c = 50^\circ\text{C}$, $T_d = 126^\circ\text{C}$

样 品	转化炉温度	保留时间	备 注
纯 O ₂	23℃	54"	峰较小
纯 O ₂	360℃	4'37.5"	54"峰消失
纯 CH ₄	360℃	4'30"	

实验三:

405 载体(45 厘米) → 转化炉 → 5A 分子筛

(2米×φ3) → 氢焰离子化检测器

$T_c = 50^\circ\text{C}$, $T_d = 102^\circ\text{C}$

样 品	转化炉温度	保留时间	备 注
0.05毫升纯O ₂	室温	38.5"	
0.4毫升纯O ₂	355℃	1'23.5"	38.5"峰消失
0.1毫升纯CH ₄	355℃	1'22"	

TDX-02 与 5A 分子筛柱对 N₂、O₂、CH₄ 均有分离作用。由实验一、二可以看出, 在转化炉保持室温时, 纯 O₂ 样品在 O₂ 位置上出峰; 而在转化炉升温至 360℃ 左右后, 在 O₂ 峰位置上的峰消失, 而在 CH₄ 峰位置上出峰。这个结果进一步证明 O₂ 在镍催化剂的作用下转化为 CH₄。

实验四:

为了进一步鉴定 O₂ 通过镍催化剂后的产物, 我们还用色谱-质谱联用仪进行测定。

TDX-02(1米φ3) → 转化炉 →
(室温) (360℃)

质谱仪 → 快速扫描装置

在注入 1 毫升纯 O₂ 后, 发现了质量数 16, 这证明 CH₄ 的存在。

4. 预分离柱

用 GDX-102 (1 米 $\phi 3$ 不锈钢柱) 作为 GDX-502 的预分离柱, 可使 CO 、 CH_4 、 C_2 烃等组分较快地馏出, 而保留在柱内的 C_3 和 C_4 以上重组分用反吹法除去。在柱温 50°C 时 C_2 与 C_3 的分离很好。

用 GDX-104 (3 米 $\phi 3$ 不锈钢柱) 作为 TDX-02B 的预分离柱, 可将 CH_4 以上组分反吹除去。

二、定量方法

由于在 TDX-02B 和 GDX-502 柱上各组分的峰形锐陡对称, 适于用峰高定量测定, 所以在定量测定时只需用已知浓度的标准样品, 在确定的条件下测出待测组分浓度与峰高的对应关系, 便可根据样品中该组分的峰高算出其浓度。

在正常工作条件下, CH_4 和 C_2 烃各组分的测定灵敏度均不小于 1 厘米/ppm, CO 约为 0.4 厘米/ppm, 各组分的最低检出量约为 0.5 ppm。

三、监测车色谱仪的分析气路

采用双柱并联气路, 见图 2。阀 A (六通) 用以注入测定总烃的样品, 阀 B (十通) 将测定 CH_4 和 C_2 烃的样品注入预分离柱, 阀 C (十通) 将测定 CO 的样品注入预分离柱。

分析程序如下:

1. 开始分析时阀 A 动作以分析总烃, 总烃流出前基线调零;

2. 启动阀 B 使载气将定量管中 1 毫升的样品带入预分离柱 GDX-102;

3. 当所需测定的组分由预分离柱流出后, 再使阀 B 动作以更新样品, 并将保留在预分离柱中的重组分反吹除去, 以防止污染 GDX-502 柱。当 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 从分析柱流出后, 记录讯号的指针回到基线。

4. 启动阀 C 使载气将 1.5 毫升定量管中的样品带入预分离柱 GDX-104。

5. 当所需测定的组分由预分离柱流出

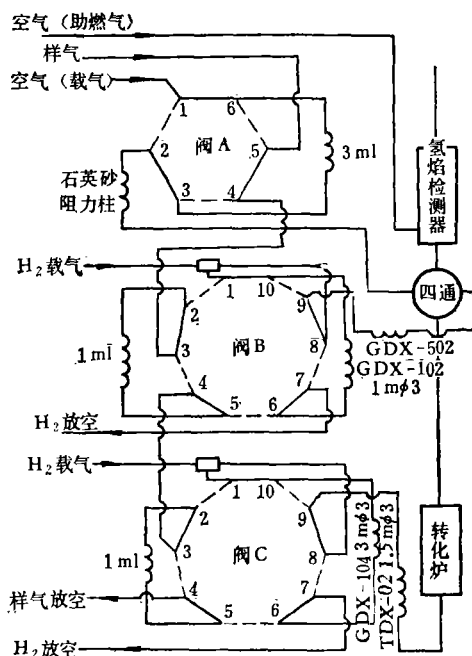


图 2 双柱并联气路图

后, 再使阀 C 动作以更新样品, 并将保留在预分离柱中的 CH_4 以后组分反吹除去, 以防止污染 TDX-02B 柱。在此同时 CO 由分析柱流出, 指针恢复到基线。至此一个分析周期动作完毕。

为了防止重组分对下一个周期分析的干扰, 必须将其完全反吹到一个辅助放空气路。在反吹时气流通过限流气阻使载气的消耗不致过量, 并保持流速稳定。

各组分流出的顺序为总烃、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CO , 见图 3。时间程序见表 1, 全分析周期为 900 秒 (15 分钟)。

我们还试用了双柱串联气路, 见图 4。用一根预分离柱 GDX-102, 阀 A 与 B 同前, 阀 C 为另一六通阀以注入测定 CO 的样品, 阀 B 与 C 串联, 阀 A 装在另一单独气路中。

分析的程序如下:

1、2 与并联气路同。

3. 当所需测定的组分由预分离柱流出后, 再使阀 B 动作以更新样品而预分离柱被反吹。

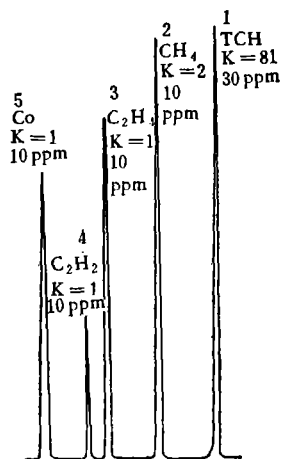


图3 双柱并联气路色谱图(第一辆样车实测结果)
 $T_c = 50^\circ\text{C}$, $T_{\text{转化柱}} = 370^\circ\text{C}$, 载气流速: 阀B和C
 进样时均为40毫升/分, 助燃气流速: 300毫升/分,
 辅助气流速: 50毫升/分

表1 双柱并联气路的时间程序

时 间	阀 动 作	备 注
3"—15"	阀A动作	自动调零
34"	总烃保留时间	
80"—170"	阀B进样	
220"	CH ₄ 保留时间	自动调零
360"	C ₂ H ₄ 保留时间	自动调零
450"	C ₂ H ₂ 保留时间	
480"—502"	阀C进样	自动调零
720"	保留时间	

4. 当空气与CO由GDX-502柱流出到阀C的TDX-02B柱后, 切换阀C使空气和CO混合气保留在TDX-02B柱内, 并使保留在GDX-502柱(5米× $\phi 3$)上的CH₄和C₂烃流经阀C阻尼柱GDX-502(1米× $\phi 3$)流出。

5. 当CH₄和C₂烃流出后, 阀C恢复原状, 使CO由TDX-02B柱流出, 指针恢复到基线而完成一个分析周期。

各组分流出的顺序与并联气路相同, 见图5。

两种气路相比较, 双柱并联气路需要三

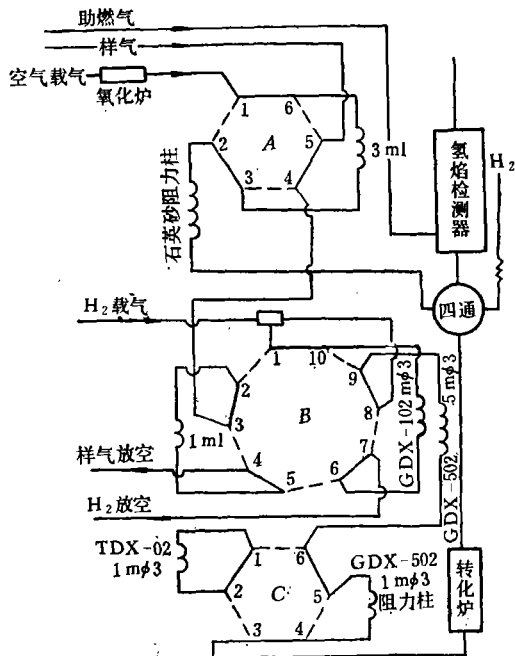


图4 双柱串联气路

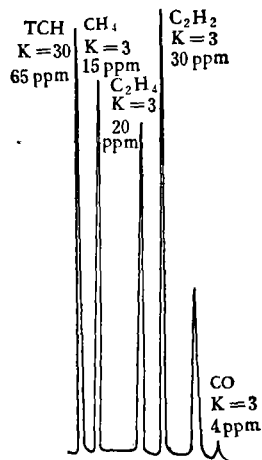


图5 双柱串联气路色谱图

次进样, 分析周期较长, 载气用量较多, 其优点是阀动作的电讯号干扰小、稳定可靠; 串联气路只需两次进样, 可缩短分析周期, 减少载气用量, 且对三组分分析时更为有利, 但当保留在GDX-502柱上的CH₄开始流出时, 往往由于阀C动作后电讯号的干扰, 使记录指针尚在波动中而未恢复到基线, 从而影响了

表2 GDX 与 Porapak 对 C_1-C_2 烃色谱分离特性的比较 ($C_2H_6 = 1.00$)

型 号	GDX			Porapak				
柱 组 温 成	104	105	502	P	Q	R	S	T
	21	21	26	26	26	26	26	26
空气	0.022	0.009	0.012	0.185	0.071	0.087	0.061	0.071
CH ₄	0.095	0.082	0.081	0.240	0.128	0.145	0.124	0.127
CO ₂	0.324	0.280	0.451	0.459	0.366	0.376	0.373	*0.793
C ₂ H ₄	*0.680	*0.645	0.747	*0.743	*0.667	0.692	0.689	*0.840
C ₂ H ₆	1.00	1.00	1.00	*1.00	1.00	*1.00	*1.00	1.00
C ₂ H ₂	*0.750	*0.690	1.24	*0.850	*0.667	*1.140	*0.865	2.20

* 表最难分离的物质对

CH₄ 的测定。如能消除这种干扰, 则采用后一种气路较有利。

四、讨 论

1. 在选择分离 C_1-C_2 的固定相时, 我们对美国 Porapak 系和我国的 GDX 系作了比较试验, 结果列于表 2。

由表 2 看出, 在 GDX-104, GDX-105 和 Porapak (P、Q、R、S、T) 上都有一对或一对以上最难分离的物质对, 唯有在 GDX-502 柱上所有相邻物质色谱峰相对保留值之比均在 1.2 以上, 而且 C_2 烃三个组分之间的相对挥发度也在 1.2—1.4 之间。

2. 在 GDX-502 柱上最佳流速为 40 毫升/分, 此时以 C_2H_2 测得的柱效率为 $N=920$, $H=1.09$ 毫米。值得注意的是在 $H-u$ 曲线的高流速部分 H 并不随 u 值的增高有明显的

增高, 见图 6。这表明这种固定相有较快的传质效率。

在 GDX-502 柱不同载气线速度 (u) 与柱效率(理论塔片高度 H) 的关系(柱温 40°C , 以 C_2H_2 测定)。

3. 当使用普通氢气或隔膜式氢气发生器的电解氢为载气时, 样品通过 TDX-02 柱后, 在 CO 和 CH₄ 峰位置出现负峰。用高纯氢为载气时, 负峰消失。如以高纯氢为载气, 注入普氢或上述电解氢为样品, 则可检测出普氢含有 5—6ppm CO 和 2ppm 左右的 CH₄, 电解氢含有约 50ppm CH₄ 和 10ppm CO。电解氢发生器使用时间愈长, 温度愈高, CO 与 CH₄ 的峰愈高。

我们还采用了液氮冷冻吸附法来浓缩电解氢中的杂质, 然后注入色谱-质谱联用仪, 通过室温下 TDX-02 的柱, 发现有质量数 = 28(CO), 15(CH₃), 16(CH₄), 证明上述杂质的存在。用超纯氢发生器, 氢气纯度达 99.9999% 以上, 解决了这个问题。

4. 高温下的镍催化剂如接触大量 O₂ 将会失效, 使空气峰严重拖尾, CO 峰形不对称。因此在开始实验时必须先通载气再开转化炉, 实验结束时先停电使转化炉冷却至室温后才可停载气, 以便延长催化剂的寿命。

5. 实验中发现空气中的氧在通过镍催化

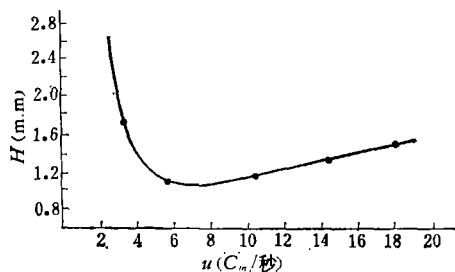
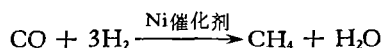
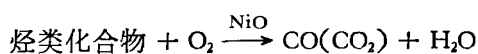


图6 GDX-502柱 u 与 H 的关系

剂后转化为 CH_4 而干扰了 CO 的测定。我们推测这种现象的产生可能是由于镍催化剂的载体是由有机物质灼烧制成, 往往残留微量的残渣, 在色谱分析系统中生成烃类化合物。当空气中的氧通过镍催化剂时, 反应生成 NiO , 而 NiO 是烃类化合物氧化的有效催化剂, 于是便产生了下列反应:



烃类化合物还可能来自载气和辅助气中的杂质。

我们将 405 空白载体在氧气流中 1000°C 灼烧 14 小时以除去可能残留的有机杂质。实验表明这并不能消除“氧”峰的干扰。我们还

用硝酸铝和硝酸镍合成了以氧化铝为载体的镍催化剂, 同样, “氧”峰的影响并未削减。以上实验证明“氧”峰的干扰并非由于催化剂载体中的有机杂质。

我们认为载气中含有微量有机杂质可能是“氧”峰干扰的主要原因。但由于大气中检测的是 ppm 级的 CO , 要消除这种微量杂质的影响是比较困难的, 必须通过非常严格的净化手续, 这在目前尚未能满意地解决。

本刊 1978 年第 4 期更正

封二第 4 行“第五届”, 应为“第六届”。

封二第 7 行“王沙生”, 应为“云南林学院环境保护组”。

第 1 页第 1 行“第五届”, 应为“第六届”。

(上接第 31 页)

实验间中心, 测定结果在表 1 与图 1 中表明。从表中可以看出大部分仪器的单机噪声均接近或超过允许噪声标准 60 分贝[A], 这样在全部仪器设备开动时势必超过允许标准。后

来对采样管、压缩泵等设备进行了阻尼与隔声等处理, 取得了一定的效果, 处理前后的噪声变化如表 3 和图 7 所示。其他超出噪声指标的仪器尚有待进一步改进。

表 3 改进前后的各种仪器、设备噪声变化

项目 \ 频率 分贝	31.5	63	125	250	500	1000	2K	4K	8K	A	B	C	L
1. 改进前全部仪器、空调器	88	75	76	66	69	63	57	50	44	70	75	84	
2. 改进后全部仪器、空调器	66	62	61	60	63	58	51	45	39	63	66	70	74
3. 改进前全部空调器	83	75	70	63	61	56	44	43	37	62	70	82	
4. 改进后全部空调器	65	64	61	54	49	41	36	35	30	51	61	68	73
5. 改进前空气压缩机	57	67	72	54	50	45	41	35	30	54	66	72	
6. 改进后空气压缩机	55	57	54	45	43	40	31	34	29	45	53	61	63
7. 改进前采样机	45	53	62	52	49	56	55	41	38	60	62	64	
8. 改进后采样机	45	46	46	45	47	46	43	38	30	51	54	60	60