

# 废气样品中甲烷的保存条件研究

彭涛, 夏青, 陈蕾

(扬州市环境监测中心站, 江苏 扬州 225007)

**摘要:**气相色谱法检测废气中甲烷, 样品保存容器可选择玻璃注射器、惰性气袋、真空瓶、苏码罐等, 实验室对此做了比较研究。结果表明: 玻璃注射器气密性较差, 样品须在 8 h 内完成分析; 真空瓶携带不方便, 苏码罐价格昂贵, 两者使用较少; 使用玻璃注射器采集, 然后注入惰性气袋保存的方法最佳, 样品至少可稳定保存 7 d。

**关键词:**甲烷; 气相色谱法; 样品保存

中图分类号: O657.7<sup>+1</sup>; X831

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2016)02-0033-03

## Study on the Preservation Condition of Methane in the Waste Gas Sample

PENG Tao, XIA Qing, CHEN Lei

(Yangzhou Environmental Monitoring Centre, Yangzhou, Jiangsu 225007, China)

**Abstract:** In the process of determining methane in waste gas by gas chromatography, samples can be preserved in different containers such as the glass syringe, the inert gas bag, the vacuum bottle, and the SUMMA canister. This study focuses on comparison between these containers. The results showed that the glass syringe was poor in air tightness, therefore, the sample analysis must be completed within 8 hours. The vacuum bottle was inconvenient in carrying and the price of the SUMMA canister was expensive. As a result, both of the containers were less frequently used. The best option would be using the glass syringe for sampling and then storing in the inert gas bags. Samples preserved as such could be stable for at least 7 days.

**Key words:** Methane; Gas chromatography; Sample preservation

甲烷是天然气、沼气、油田气及煤矿坑道气的主要成分, 主要用于燃料和炭黑、氢、乙炔、甲醛等物质的制造。甲烷还是一种重要的温室气体, 以单位分子数而言, 甲烷的温室效应是二氧化碳的 25 倍<sup>[1]</sup>。随着社会的发展, 人类活动造成的大气中温室气体浓度不断升高, 对全球的气候、生态等各方面带来显著影响<sup>[2-3]</sup>, 目前, 甲烷的污染物排放(控制)我国已有相关标准, 但在现有的环保标准监测方法体系中, 还没有专门的甲烷标准分析方法, 只有文献[4-5]的部分内容涉及到甲烷的测定。而且以上方法发布多年, 许多内容与目前的环境监测发展现状不相适应, 亟待修订。现根据需要对检测废气中甲烷时样品保存容器的选择及保存时限等方面进行研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

#### 1.1.1 仪器

安捷伦 6820 气相色谱仪: 具氢火焰离子化检测器, 带 1 mL 定量环的六通阀; 色谱柱: 不锈钢材质填充柱, 长 2 m, 内径 4 mm, 内填充 60~80 目 GDX-502 担体。

#### 1.1.2 实验用气

氢气: 氢气发生器 (SGH-500) 制备,  $\varphi \geq 99.99\%$ ; 氮气: 钢瓶气 (南京特种气体厂),  $\varphi \geq 99.999\%$ ; 无烃空气: 钢瓶装压缩空气经除烃炉净化后, 在甲烷测定色谱柱上除氧峰外无其他杂峰; 甲烷标气: 氮气中甲烷 (江苏省计量院), 摩尔分数分别为 100, 300 和 800  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

#### 1.1.3 样品保存容器

国内外相关检测标准中使用的样品保存容器包括: 苏码罐、玻璃注射器、真空瓶和惰性气

收稿日期: 2015-07-01; 修订日期: 2015-08-19

基金项目: 国家环境监测标准方法制修订项目 (2001300101036)

作者简介: 彭涛 (1973—), 男, 高级工程师, 学士, 主要从事仪器分析工作。

袋等<sup>[4-13]</sup>。

考虑到我国各级监测机构实际状况,参考文献[4-8]的内容,选择基层监测站常用的全玻璃注射器、真空采样瓶、镀有铝涂层的聚乙烯采集袋(铝塑气袋)和聚四氟乙烯采集袋(泰德拉气袋)开展样品保存实验。

1.2 实验方法

1.2.1 玻璃注射器保存实验方案

垂直放置保存实验:将3种摩尔分数的甲烷标气(100,300和800 μmol/mol)分别充入100 mL全玻璃注射器,胶帽封口,每个摩尔分数制备3个平行样品,9个为1组,制备多组。针头向下垂直避光保存,每间隔8 h检测1组,保留率(%) = 样品峰面积/钢瓶中标气峰面积 × 100,取3个平行样均值。

水平放置保存实验:玻璃注射器水平放置避光保存,每隔2 h检测1组,其他同垂直放置保存实验。

1.2.2 真空采样瓶、气体采集袋保存实验方案

将3种摩尔分数的甲烷标气(100,300和800 μmol/mol)分别充入真空采样瓶、铝塑气袋、泰

德拉气袋,关闭阀门,避光保存。每种容器的每个摩尔分数均制备3个平行样品,27个为1组,制备多组。测定时用100 mL全玻璃注射器从保存容器中抽出(>50 mL),手动注入气相色谱,每天检测1组,保留率% = 样品峰面积/钢瓶中标气峰面积 × 100,取3个平行样均值。

1.3 仪器分析条件

进样口100 °C,柱温80 °C,检测器250 °C,载气氮气通过填充柱的流量为40~50 mL/min,燃气氢气流量约30 mL/min,助燃气空气流量约300 mL/min,尾吹气氮气流量为零,样品进样量1.0 mL。

2 结果与讨论

2.1 注射器保存结果

玻璃注射器采样方便快捷,是众多监测站的首选。玻璃注射器垂直放置保存气体,8 h内效果好,16 h以后有明显损失(见表1)。在实际工作中,当样品量较大时,为了节约存放空间,有时会水平放置运输样品,从表1结果看,在8 h内有一定损失,但尚在可接受范围内。

表1 甲烷在玻璃注射器中保存的保留率

%

标气	垂直放置			水平放置				
	8 h	16 h	24 h	32 h	2 h	4 h	6 h	8 h
100 μmol/mol	91.0	80.0	68.9	65.3	94.5	92.3	80.4	81.0
300 μmol/mol	90.0	81.2	78.9	49.1	94.8	93.3	79.9	79.1
800 μmol/mol	88.2	65.5	49.9	38.8	92.4	88.7	75.0	77.7

2.2 真空采样瓶、气体采集袋保存结果

甲烷在真空采样瓶中、铝塑气袋中和泰德拉气袋中保存的保留率见表2—表4。真空采样瓶、铝

塑气袋和泰德拉气袋的气密性较好、惰性较强,低、中、高摩尔分数的甲烷气体在保存实验的7 d内,稳定,保存效果良好。

表2 甲烷在真空采样瓶中保存的保留率

%

标气	第1天	第2天	第3天	第4天	第5天	第6天	第7天
100 μmol/mol	98.4	95.0	92.3	93.1	95.3	94.5	94.7
300 μmol/mol	99.0	93.1	91.8	90.5	95.0	95.3	93.1
800 μmol/mol	96.2	93.6	93.8	95.2	92.3	92.1	92.8

表3 甲烷在铝塑气袋中保存的保留率

%

标气	第1天	第2天	第3天	第4天	第5天	第6天	第7天
100 μmol/mol	97.4	97.0	91.3	93.2	94.3	93.5	95.7
300 μmol/mol	99.3	93.6	91.1	90.9	95.9	97.3	93.6
800 μmol/mol	97.4	93.4	92.8	94.2	94.3	95.1	93.6

表4 甲烷在泰德拉气袋中保存的保留率

%

标气	第1天	第2天	第3天	第4天	第5天	第6天	第7天
100 μmol/mol	94.4	98.4	97.9	96.6	96.9	86.8	98.3

续表

标气	第1天	第2天	第3天	第4天	第5天	第6天	第7天
300 $\mu\text{mol/mol}$	99.9	92.4	98.4	98.2	96.7	90.9	95.9
800 $\mu\text{mol/mol}$	99.8	90.9	89.9	94.2	94.1	95.0	93.6

### 3 结语

气体样品保存容器常见的有:玻璃注射器、真空瓶、苏码罐、镀有铝涂层的聚乙烯采集袋(铝塑气袋)和聚四氟乙烯采集袋等。苏码罐价格昂贵,真空瓶体积大、易碎、携带不便,在监测工作中大量采集气体样品,玻璃注射器和惰性气袋依然是首选。

玻璃注射器采样简便快捷,但运输回实验室过程中容易破损,且气密性较差,容易与外界空气发生交换,造成样品保存效果不佳。对4批不同厂家生产的玻璃注射器(价格20~60元/支不等)进行气密性检验,只有约20%可通过严格的气密性检验,因此使用玻璃注射器保存样品,需做严格筛选。

在固定污染源有组织排放监测采样时,需要在烟道采集样品,考虑到过滤除尘、加热去湿及负压存在的因素影响,优先考虑采用烟气采样器动力采样,采样容器具体可参考文献[7]中9.3图29的真空瓶或图30的注射器或文献[8]中的采样气袋;无组织排放可直接使用玻璃注射器采集,再注入惰性气袋中保存,即简便快捷,又有利于保存运输,对环评等连续监测和监测地偏远的具有较强实践意义。

#### [参考文献]

[1] 李典典,丛玉艳. 植物添加剂对反刍动物甲烷气体产生调控作用的研究[J]. 当代畜牧, 2014(5): 30-32.

[2] 解淑艳,王胜杰,王瑞斌. 1994—2010年东亚地区CO<sub>2</sub>浓度变化特征及成因分析[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(2): 35-39.

[3] 赵学亮,郭建强,史云,等. 二氧化碳地质储存动态监测研究[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(6): 4-7.

[4] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

[5] 国家环境保护总局. 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法: HJ/T 38-1999[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.

[6] ISO 25139-2011 Stationary source emissions - Manual method for the determination of the methane concentration using gas chromatography[S].

[7] 国家环境保护局,国家技术监督局. 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法: GB/T 16157-1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.

[8] 环境保护部. 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法: HJ 732-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.

[9] ISO 6975:1997 Natural gas - Extended analysis - Gas - chromatographic method[S].

[10] SAE J 1151-2011 Methane Measurement Using Gas Chromatography[S].

[11] ISO 25140:2010 Stationary source emissions - Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection (FID) [S].

[12] EPA Method 3C Determination of Carbon Dioxide, Methane, Nitrogen, and Oxygen From Stationary Sources[S].

[13] 环境保护部. 环境空气 总烃的测定 气相色谱法: HJ 604-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.

(上接第33页)

[35] 刘劲松,马荻荻,叶伟红,等. 地表水中四乙基铅吹扫捕集-气相色谱/质谱分析方法研究及其应用[J]. 中国环境监测, 2010, 26(4): 20-22.

[36] 朱霞萍,张勇,汪模辉,等. 毛细管气相色谱法测定生物样品中痕量甲基汞[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(5): 344-346.

[37] 杨坪,钱蜀,等. 环境样品分析新方法及其应用[M]. 1版. 北京: 科学出版社, 2010.

[38] 朱文萍,吕康乐,陈迪云. 三重串联四级杆气相质谱联用仪测定饮用水源地水体中的多氯联苯[J]. 中国环境监测, 2012, 28(2): 61-64.

[39] 薛罡,杨林,龚清杰,等. 高效液相色谱法测定水中微囊藻毒素[J]. 中国给水排水, 2009, 25(22): 90-92.

[40] 虞锐鹏,陶冠军,秦方,等. 液相色谱-电喷雾电离质谱法测定水中的微囊藻毒素[J]. 分析化学, 2003, 31(12): 1462-1464.

[41] 胡恩宇,杨丽莉,母应锋,等. 气相色谱法测定地表水中17种有机氯农药[J]. 现代科学仪器, 2010(1): 83-86.

[42] 李世安,莫少华. 水中敌百虫等有机磷农药的测定方法探讨[J]. 中外健康文摘, 2010, 7(8): 214-215.

[43] 陈峰,唐访良,徐建芬,等. 气相色谱法测定地表水中的内吸磷[J]. 光谱实验室, 2012, 29(6): 3452-3455.