

氧气对空气中甲烷、总烃分析的干扰研究

王成,季湘淘,严晓梅,李世伟,商智

(中国石油独山子石化公司环境监测中心,新疆独山子 833600)

摘要:研究了氧气对空气中甲烷、总烃分析时的干扰。得出,载气的纯度很高时使用 GDX 502 填充柱可以将甲烷峰和氧峰完全分离,甲烷和总烃和分析可不受氧峰干扰,气样中氧气浓度低于 17%时氧峰可忽略,低于 12.5%时氧峰消失。氢火焰离子化检测器不能检出氧气,氧峰仅为干扰峰,在一定的色谱条件下,干扰峰即氧峰和气样中的氧气浓度成正比关系。当气样中氧气浓度小于 28.7%时,总烃值峰值等于甲烷测试时氧峰和各烃峰之和,当氧气浓度大于 28.7%时,不能用国标气相色谱法测试总烃,总烃值应等于总烃峰值减去该气样的氧值。

关键词:甲烷;总烃;氧气干扰;气相色谱

国标方法环境空气中甲烷和总烃使用注射器采集空气样品,以带氢火焰离子化检测器的气相色谱仪进行测试[1-2]。甲烷分析利用 GDX 502 填充柱,总烃分析利用空柱或玻璃微球阻尼柱,样品经过相应色谱柱后导入检测器,测定甲烷或总烃含量。国标方法认为,通过硅胶、5A 分子筛及活性炭对氮气、压缩空气、氢气净化至纯度达 99.9%,利用 GDX 502 填充柱可将空气中的氧气、甲烷和其他烃类完好分离,表现为的色谱图中各峰无干扰;同时国标方法使用了一套除烃装置,因为以氮气为载气测定空气中总烃含量时总烃峰中包含氧组分且产生正干扰,故利用除烃净化空气求出空白值,从总烃峰值中扣除氧组分值即为总烃值。

笔者前期的分析实验中使用 GDX 502 填充柱对空气中的甲烷测定时常出现养峰和甲烷峰不能完全分离、干扰严重甚至出现倒峰的情形,同时得知其他若干国家认可的环境监测实验室也出现类似问题,文献中对此现象也多有报道[3-7]。有学者[6-7]认为 GDX 502 填充柱为非极性色谱柱,不能将空气中的氧气和甲烷这两种非极性组分有效分离,故推荐使用 TDX 色谱柱。还有学者[8-10]认为载气、氢气和助燃气均需严格净化。笔者在各种化工厂区或装置中对作业环境中的空气做甲烷和总烃分析时发现经常出现积分出的氧组分值相差较大的情形,这和国标中!在固定色谱条件下,一定量氧的相应值是固定的 \vee 相矛盾,同时对一些特殊气体分析中发现总烃峰值不等于甲烷测试时各峰值之和。

本文通过大量实验得出了分析中出现的氧气峰和甲烷峰不能完全分离的原因,证实了载气严格净化后氧峰和甲烷峰是可以完全分离的,并对氧峰的来源进行了探讨,利用各种配气实验研究了氧气对甲烷和总烃分析的干扰,针对化工作业区复杂的气体环境对国标计算公式做了校正。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲烷标准气,浓度为 7.21mg/L,底气为氮气;过期甲烷标气,浓度浓度现标,实验证明甲烷含量恒定,可用于配气实验,底气为氮气;高纯氧气,氧气浓度为 99.999%。以上钢瓶气体试剂均为大连大特气体有限公司生产。钢瓶氢气,H₂ 99.999%;钢瓶氮气,N₂ 99.999%;气体混合气,充装组分为 14.500%的氧气和 85.50%的氮气。以上钢瓶气均为北京氦普北分气体有限公司生产。Agilent7890AGC:配有氢火焰离子化检测器,AgilentGDX 502 填充柱和 Agilent 玻璃微球阻尼柱,美国 Agilent 公司;ANG 多功能洁净空气和氮气气体发生器,英国 PeakScientific 公司。色谱条件:甲烷和总烃均采用国标方法中的色谱条件[1]。

1.2 试验方法

1.2.1 空运行比较

调用甲烷分析方法后先将色谱仪空运行一次,观察是否有 色谱峰,然后再次空运行进行比较。

1.2.2 选择载气

在研究中发现使用 ANG 气体发生器产生的氮气做助燃气时色谱图中氧峰和甲烷峰时常重叠严重,或者氧峰表现为倒峰使积分不准,都严重影响分析准确性,各种原因的分析排除确定可能是由于发生器产生的载气纯度不够,其中含氧,干扰分析所致。为此我们利用 N₂ 99.999%的钢瓶氮气和气体发生器产生的氮气两种载气对甲烷标气及室内空气进行比较测试。

1.2.3 验证甲烷和氧气能够完全分离

载气很纯时,色谱图中氧峰和甲烷峰能够完好分离,为了验证甲烷和氧气在此色谱条件下可以完全分离,做如下实验。取三个 100mL 注射器,编号分别为 1、2、3,1 号和 3 号带橡胶帽,1 号注射器管筒内放入一小片铝箔片,2 号带针头。使用如上的 1、2、3 号注射器。1 号用于吸取 100mL 标定浓度为 6.69 的甲烷标准气,3 号中每次吸取 100mL 左右的色谱室内空气。将 1 号中的气体编号为 a 气体;测量甲烷值后推至 80mL。用 3 号注射器取室内空气 100mL,测定甲烷含量,用 2 号注射器吸取 25mL 左右的 3 号中的空气样品注入注射器 1 中至体积为 100mL,握紧注射器反转多次使气体混匀,编号为 b 气体,测定其甲烷含量。测定后同法依次配甲烷标准气:室内空气体积比为 60 40、40 60、20 80 的气体,每测配气前要重新测定甲烷标准气和室内空气的甲烷含量,将上述气体编号为 c、d、e 气体,分别测定甲烷含量。

1.2.4 室内空气中甲烷峰和氧峰峰面积之和与总烃峰面积关系的比较测试

为了研究甲烷值测试时甲烷峰峰面积、氧峰峰面积与总烃测试时总烃峰面积的量的关系,用针筒采集 120mL 的实验室内的三个空气样品,编号为%、&、≡,测试甲烷值和未扣除氧峰峰面积的总烃值,做平行样测试。

1.2.5 含微量烃杂质的纯氧甲烷测试时的各峰面积之和与总烃峰面积关系的比较测试

分析表明实验用纯氧钢瓶气中含有较多烃杂质,可作为很好的配气气体。对此纯氧钢瓶气做三次甲烷和总烃分析,将色谱运行时间分别设为 2min 和 10min 比较色谱图。1.2.6 氧值和氧气含量的关系探究 利用 1.2.1 配气所用的 1 号注射器取 100mL 纯氧气,推至 80mL,吸入室外较为洁净的 20mL,用铝箔混匀后测试,同法,配制纯氧气和室外空气比分别为 60:40、40:60、20:80、10:90 的气体,分别做甲烷和总烃测试,全部做平行样分析。

2 结果与讨论

2.1 空运行比较

第一次空运行的色谱图中出现甲烷和氧气峰,对其积分可知甲烷含量约等于室内空气的甲烷含量,第二次空运行后色谱峰全部消失,如图 1 所示。

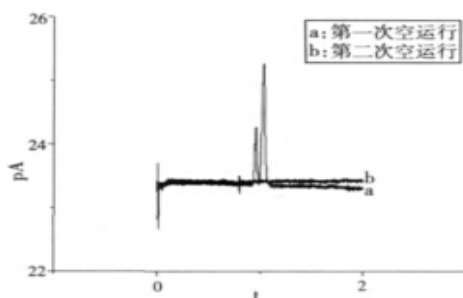


图 1 空运行色谱图

其原因是开机之前由于室内空气的扩散在定量管中残留有少量的空气,故开机之后空运行时出现甲烷和氧气峰,第二次空运行已经没有干扰,故进行一次空运行是非常必要的。

2.2 载气选择

利用 N₂ 99.999% 的钢瓶氮气和气体发生器产生的氮气两种载气对甲烷标气进行比较测试结果如图 2 所示

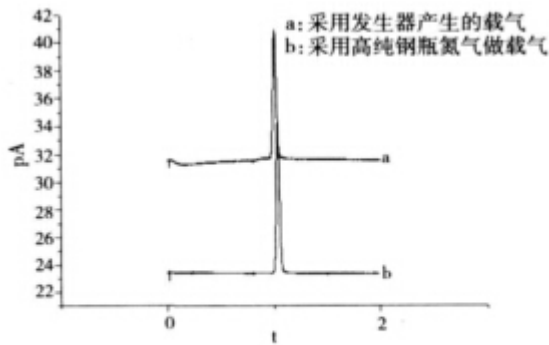


图 2 使用两种不同载气对甲烷标气分析的色谱图

可以看出,使用钢瓶气作为载气时,基线降低很多,同时甲烷峰的峰面积也增加较大,积分可得浓度为 9.21mg/m³ 的甲烷标气在使用发生器气体作载气时得出的甲烷含量仅为 5.19mg/m³。同时,使用高纯氮气作载气后色谱图中甲烷峰和氧气峰分离很好。这就可以解释对甲烷含量很低的空气进行分析时甲烷峰和氧峰分离不好甚至出现氧倒峰的原因,因为氧峰本来就很小,而使用气体发生器产生的载气时基线又高很多使氧峰表现不明显。可以看出使用纯度很高的氮气作为载气是非常必要的。值得注意的是因为使用的是氢火焰检测器,空气中的氧气是助燃气,理论上气体是检测器所不能响应的,之所以出现氧峰是因为使用 GDX 502 色谱柱对空气进行分离时将氧气和甲烷分开,氧气分子进入检测器后破坏了原有的气体的平衡而表现出一个色谱峰,实际上是一个干扰峰,所以把它称之为!氧峰∨不甚严谨,但是因为这是气体样品中氧气的影响所致,所以称其为氧峰也是可以的。

2.3 验证甲烷和氧气能否完全分离

验证实验中 a、b、c、d、e 气体的各系列气体中的氧气浓度为:(Vair(0.209/100))(100%,式中,Vair 为 100mL 气体中空气的体积,分别测定甲烷含量。甲烷分析结果如表 3 和图 3 所示。

表 3 验证实验 a、b、c、d、e 气体甲烷分析结果

编号	氧气浓度 %	甲烷峰峰面积 / (pA × s)	含量峰面积	标准气甲烷值 / (mg/m ³)	室内空气甲烷值 / (mg/m ³)	理论甲烷含量 / (mg/m ³)	实际测定甲烷含量 / (mg/m ³)	相对误差 %
a	0	21.51218	0.311499	6.70	-	6.69	6.69	0
		21.48406						
b	4.18	17.89679	0.311499	6.65	1.36	5.59	5.56	0.5
		17.86282						
c	8.36	15.59810	0.311499	6.64	1.39	4.54	4.85	6.83
		15.52929						
d	12.54	10.51015	0.311499	6.72	1.36	3.33	3.26	1.50
		10.42706						
e	16.72	7.94152	0.311499	6.72	1.36	2.45	2.48	1.22
		8.00012						

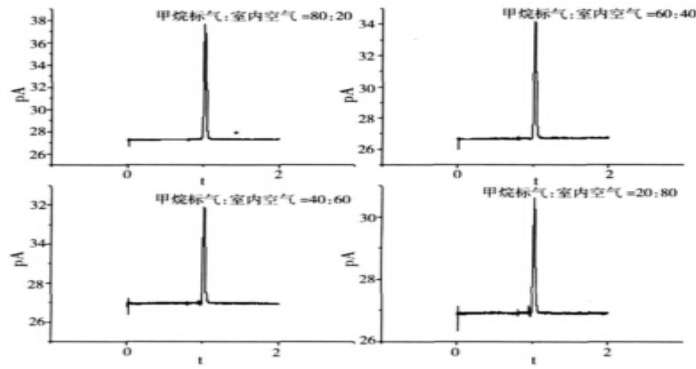


图 3 验证实验二 室内空气气体甲烷分析结果

从以上数据可以看出当气体样品中的氧气低至含量小于 17%时,除去配气导致的误差,气样甲烷含量的理论值和实际测定值之间的相对误差在允许范围内,氧气对甲烷分析没有影响。配气使气样中氧气浓度为 20.9%~17%时,理论值也和测定值相等。当废气中由于其它气体过量而使氧气含量略低于 20.9%时,可以直接测定空气中的甲烷含量而不必考虑氧峰的影响,测定结果等于理论计算值。即当氧气含量低于洁净空气 1 到 4 个百分点时,氧峰和甲烷峰也是完全分离的,甲烷测试值就是实际的甲烷浓度。当气样中氧气含量小于 17%时,氧峰峰面积太小已经不能积分出其峰面积,当氧气含量为 12.54%时,氧峰仅表现为和干扰一样的突起,而当氧气浓度为 8.36%时氧峰完全消失。所以当某气样中的氧气含量小于 12.54%时,对其进行甲烷值测试的色谱图只有甲烷峰而没有氧气峰。

2.4 室内空气中甲烷峰和氧峰峰面积之和与总烃峰面积关系的比较测试

编号为%、&、≡,测试甲烷值和未扣除氧峰峰面积的总烃值,做平行样测试,结果如 4 表所示。

表 4 室内空气甲烷、总烃分析结果

样品 编号	总烃峰 面积 / (pA × s)	总烃值 /(mg/m ³)	甲烷峰峰 面积 / (pA × s)	甲烷值 /(mg/m ³)	氧峰峰 面积 / (pA × s)	氧值 /(mg/m ³)	甲烷峰和氧峰 面积之和 / (pA × s)	甲烷值和氧值 之和 / (mg/m ³)
I	4.55810	1.44	3.78460	1.18	1.09693	0.34	4.88153	1.52
	4.71998		3.78669		1.10440		4.89109	
II	4.83390	1.53	3.70015	1.15	1.08551	0.34	4.78566	1.49
	4.97858		3.68440		1.08661		4.77101	
III	4.91224	1.53	3.84686	1.19	1.22042	0.37	5.06728	1.56
	4.90785		3.81222		1.15483		4.96705	

注:表中的总烃值没有扣除其中的氧峰面积;氧值是将氧峰用甲烷校正因子 Amount A res= 0.311499 计算得出的值,不是气体中实际的氧气含量,本论文中所有计算均使用此校正因子。

比较上表中总烃峰面积与甲烷峰和氧峰面积之和,以及总烃值与甲烷值和氧值之和可以看出两者几乎相等,%、&、≡ 号总烃值和甲烷值和氧值之和相差分别为 0.08、0.04 和 0.03。

可以得出总烃值等于氧值和甲烷值之和。比较三个样品的氧值可以得出氧值为一个定值,可以看出在一定的色谱条件和一定的气体组成中氧值为定值。

2.5 含微量烃杂质的纯氧甲烷测试时的各峰面积之和与总烃峰面积关系的比较测试

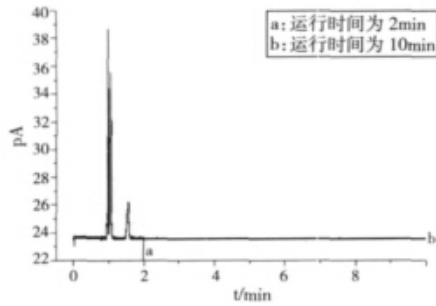


图 4 含微量烃杂质的纯氧中甲烷分析色谱图

对大连大特气体有限公司生产的钢瓶号为 354819 的纯氧气做甲烷和总烃测试,甲烷色谱图如图 4 所示。

结果比对可知保留时间为 0.96 的峰是氧峰,1.013 的就是甲烷峰,1.528 的峰为其他烷烃的峰,命名为其他烃峰。对此钢瓶气体做 3 次甲烷和总烃测试,结果如表 5。总烃峰峰面积平均为 76.643,总烃值平均值为 23.87mg/L,甲烷测试时各峰峰面积之和平均为 55.67893,甲烷测试时各峰峰值之和为 17.28mg/L,可以看出总烃峰峰面积平均值与烷测试时各峰峰面积之和的平均值相差很大,同时总烃值平均值和甲烷测试时各峰峰值之和的平均值相差很大。为了排除在高纯氧气在甲烷测试时还有其他峰由于运行时间较短未被检出,故将运行时间设为 10min,再次测试三次,如图 4 所示。可以看出此高纯氧中并没有其它的烷烃,故此时总烃值和甲烷测试时各峰峰值之和确实相差很大。

表 5 含微量杂质的纯氧中甲烷、总烃分析结果

测试次数	总烃峰峰面积 /($\text{pA} \times \text{s}$)	总烃值 /(mg/m^3)	甲烷峰峰面积 /($\text{pA} \times \text{s}$)	氧气峰峰面积 /($\text{pA} \times \text{s}$)	其它烃峰峰面积 /($\text{pA} \times \text{s}$)	甲烷测试时各峰峰 面积之和 /($\text{pA} \times \text{s}$)	甲烷测试时各峰峰 值之和 /(mg/m^3)
1	76.83407	23.93	25.65115	21.44313	9.09504	4.88153	1.52
2	76.55421	23.85	25.600011	21.39680	8.71780	4.89109	1.52
3	76.33700	23.78	25.29499	21.34694	8.49092	4.78566	1.49

2.6 氧值和氧气含量的关系探究

利用 8.1 配气所用的 1 号注射器取 100mL 纯氧气,推至 80mL,吸入室外较为洁净的 20mL,用铝箔混匀后测试,同法,配制纯氧气和室外空气比分别为 60 40、40 60、20 80、10 90 的气体,计算纯氧气和室外空气不同比例所配成的几种气体中的氧气百分含量,计算公式为: $(0.209(V1+0.99(V2))/100(100\%$ 式中 0.209 为室外空气中氧气的体积分数,V1 为配制 100mL 气体时所用室外空气的体积,0.99 为高纯氧中氧气的体积分数,V2 为配制 100mL 气体时所用高纯氧气的体积。计算可得,在纯氧气和室外空气比分别为 80 20、60 40、40 60、20 80、10 90 时,100mL 所配制气体中氧气的百分含量分别为 83.4%、67.8%、52.1%、36.5%、28.7%。分别做甲烷和总烃测试,全部做平行样分析。总结实验数据中不同氧气的浓度对应的氧峰峰面积和氧值,对氧值和氧气百分含量作图,如图 5 所示。

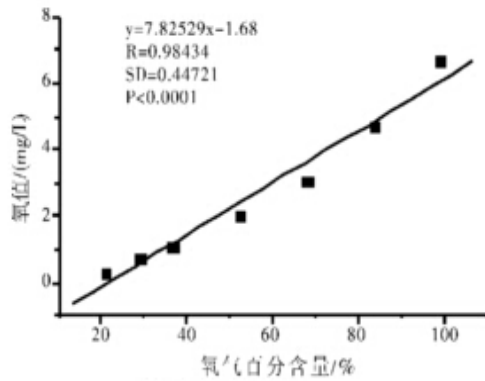


图 5 氧气浓度大于 20.9% 的气样中氧气百分含量和氧值关系图

可以看出,氧气百分含量和氧值之间有很好的线性关系,回归系数达到 0.984,我们可以得出氧值或者氧峰峰面积是和气体样品中的氧气百分含量线性相关成正比关系的,而我们所使用的样品气中包括甲烷、非甲烷烃,非常具有代表性,也就是氧值只与氧气百分含量有关,故在一定氧气浓度下和一定的色谱条件下氧值是定值,氧值大小不仅仅取决于色谱条件,更取决于气样。含微量烃的纯氧试样总烃值和甲烷测试时各峰峰值之和的平均值相差很大,但是在氧气浓度降低时两者之间的差值有减小的趋势,为此我们将不同不同氧气百分含量的气样中氧气总烃值和甲烷测试时各峰峰值之和汇总,对氧气百分含量和总烃值及氧气百分含量和甲烷测试时各峰峰值之和作图,如图 6。

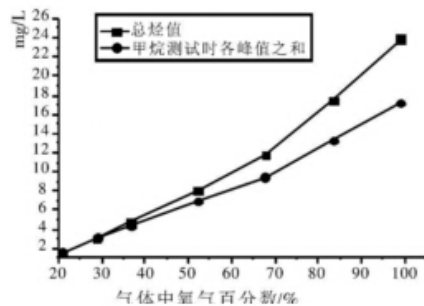


图 6 气样中氧气百分含量氧值和总烃值及甲烷测试时各峰值之和的关系图

可以看出,当气样中的氧气浓度过大时总烃值和甲烷测试时各峰峰值之和的平均值相差很大,氧气浓度减小时两者之间的差值逐渐减小,当气样中氧气浓度低于 28.7 时至接近大气中氧气浓度时,两者几乎相等,差值在误差允许的范围内,满足分析要求。

3 结论

- (1)在做甲烷和总烃样品测试前必须空运行一次,防止停机期间定量管中渗入空气干扰样品分析。
- (2)通过实验得知载气必须选用高纯氮气或者经气体发生器产生的氮气必须除氧,当载气很纯时不会再有氧峰和甲烷峰分离不好或者氧峰为倒峰的情形。
- (4)当使用高纯氮气做载气时在不同的氧气浓度下甲烷值的理论值和实际值之间的误差很小,考虑配气引入的干扰,理论值和实际值相等,氧干扰峰(统称氧峰)和甲烷峰是完全分离的。氧峰仅是一个干扰峰,不能根据氧峰面积和甲烷校正因子来计算气体中氧气含量。
- (5)气样中氧气浓度在 20.9%~17%时氧峰对甲烷分析没有影响,当气样中氧气浓度低于 17%时,氧气峰表现为一个很小的突起,不能对其面积积分;当气样中氧气浓度 12.54%时,氧峰消失。

(6)不同氧气浓度配比气的甲烷值测试可知氧峰峰面积和气样中的氧气含量成正比关系,即在一定的氧气浓度和色谱条件下,氧的干扰时一定的,将氧峰面积用甲烷校正因子计算所得!氧值 V 是定值,氧值大小主要取决等于气样中氧气浓度。

(7)对氧气浓度不同的气样测试可知,气样中氧气浓度过大时,甲烷值、氧值、非甲烷烃值三者之和和该气样的总烃值相差较大,随着气样中氧气浓度的降低,两者之间的差值逐渐减小,当接近大气中的氧气比例时,两者相等。即当气样中氧气浓度过大时总烃值不等于甲烷值、氧值、非甲烷烃值三者之和。

(8)国标方法中总烃的计算方法即从总烃峰值中扣除除烃空气的氧值应该予以校正,当气样成分较复杂时应该用气样的总烃峰值扣除气样自身的氧值而不是除烃空气的氧值。