

# 采用气相色谱对温室气体 进行同时分析

应用  
环境

## 作者

Chunxiao Wang  
Agilent Technologies  
412 YingLun Road  
Waigaoqiao Free Trade Zone  
Shanghai 200131  
China

## 摘要

安捷伦科技公司已开发出基于 Agilent 7890A GC 系统的两种分析方法，用于对空气样品中的甲烷 (CH<sub>4</sub>)、二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 和一氧化二氮 (N<sub>2</sub>O) 进行同时分析。每个系统都具有其独特的性能，以满足温室气体分析的不同要求。并且两个系统都能够很容易地扩展到检测六氟化硫 (SF<sub>6</sub>)。两种方法的检测结果都证明可以为所需的分析提供高灵敏度和优异的重现性。



**Agilent Technologies**

## 引言

二氧化碳 (CO<sub>2</sub>)、甲烷 (CH<sub>4</sub>) 和一氧化二氮 (N<sub>2</sub>O) 被认为是地球大气中的主要温室气体。这些气体吸收大气中的热量，从而对地球温度造成影响。对温室气体不间断地测量为追踪气体排放趋势及对抗地球气候变化提供了有意义的信息。从 2010 年 1 月 1 日起，美国环保署要求温室气体排放量大的机构在新的报告系统下采集温室气体的数据。[1]。

安捷伦科技公司已开发出 Agilent 7890A GC 系统的两种不同配置，用于分析温室气体。这两个系统也可以用于分析目的分析物包括 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等气体的其他样品，例如土壤气体分析或植物呼吸研究 [2]。

### 方法 1: SP1 7890-0468

Agilent 7890A GC 系统配备了使用两个检测器（火焰离子化检测器和微池电子捕获检测器）的单通道，用于分析空气样品中的 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 和 SF<sub>6</sub>。配备了火焰离子化检测器的甲烷转化器可以分析低浓度 CO<sub>2</sub>。

### 方法 2: SP1 7890-0467

Agilent 7890A GC 系统配备了使用三个检测器（火焰离子化检测器、热导检测器和微池电子捕获检测器）的两个独立通道，用于分析空气样品中的 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 和 SF<sub>6</sub>。可以对浓度水平范围较大的 CO<sub>2</sub> 进行检测。高浓度的 CO<sub>2</sub> 可以通过热导检测器进行分析，而低浓度的 CO<sub>2</sub> 可以通过配备了火焰离子化检测器的甲烷转化器进行分析。

动态配比系统可以以氮气为稀释剂用于制备低浓度气体校正标样。

## 实验与结果

### 方法 1: SP1 7890-0468

该系统配备三个阀和两个检测器，使用 1/8 英寸不锈钢填充柱 (HayeSep Q 80/100)。甲烷转化器/火焰离子化检测器 (methanizer/FID) 的组合系统用于检测低浓度的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>，而微池电子捕获检测器用于检测 N<sub>2</sub>O。图 1 为该系统的阀图。使用 6 通阀代替 10 通阀可实现顶空进样器的自动进样。表 1 中列出了方法 1 所用的典型 GC 条件。

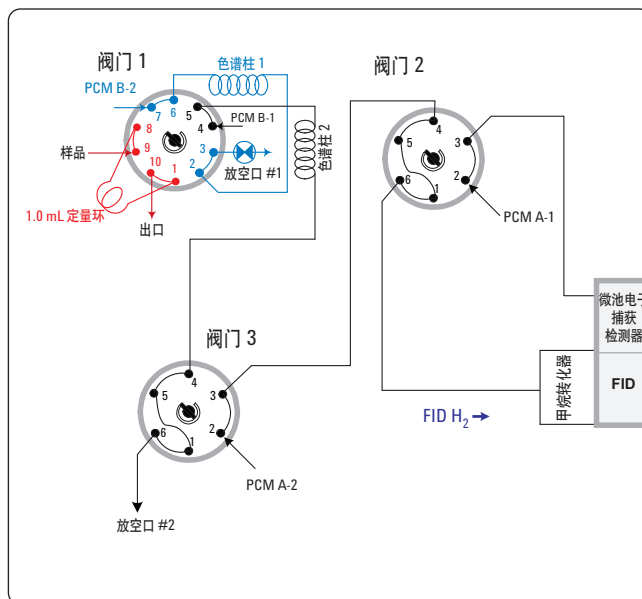


图 1. SP1 7890-0468 的配置

表 1. 使用方法 1 进行温室气体分析的典型 GC 条件

7890A GC	
阀温度:	100 °C
柱箱温度:	60 °C
建议在 110 °C 柱箱温度下后运行 2 分钟	
甲烷转化器温度:	375 °C
定量环:	1 mL
色谱柱 1、2 流量 (N <sub>2</sub> ):	21 mL/min (60 °C), 恒压
火焰离子化检测器	
温度:	250 °C
H <sub>2</sub> 流量:	48 mL/min
空气流量:	500 mL/min
尾吹气 (N <sub>2</sub> ) 流量:	2 mL/min
微池电子捕获检测器	
温度:	350 °C
尾吹气, 含 5% 甲烷的氩气 (Ar/5%CH <sub>4</sub> ):	2 mL/min
气体样品标样的浓度	
CH <sub>4</sub> :	20.18 ppm v
CO <sub>2</sub> :	376.4 ppm v
N <sub>2</sub> O:	3.27 ppm v

图 2 为使用方法 1 获得的气体标样的色谱图。将样品注入短的 HayeSep Q (色谱柱 1) 中, 该色谱柱将组分 (包括空气、CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>) 与水隔开。将 N<sub>2</sub>O 之后的所有分析物都反吹到放空口 1。同时空气 (O<sub>2</sub>) 应该远离甲烷转化器和微池电子捕获检测器并通过排放口 2 排放。通过甲烷转化器使 CO<sub>2</sub> 转变为 CH<sub>4</sub>, 并通过如图 2B 所示的火焰离子化检测器 进行测量。CO<sub>2</sub> 从色谱柱 2 流出后, 将洗脱液引至微池电子捕获检测器, 测量 N<sub>2</sub>O, 如图 2A 所示。

表 2 列出 21 次连续分析的重现性研究的结果。由此可以看出该配置对 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 标样的分析具有优异的峰面积重现性。

表 2. 温室气体标准样的重现性 (n=21, 不包括第一次进样)

气体名称	平均值 (峰面积)	标准偏差	RSD%
CH <sub>4</sub>	149.26	0.29	0.20
CO <sub>2</sub>	2779.04	17.16	0.62
N <sub>2</sub> O	8253.96	11.06	0.13

为了提高微池电子捕获检测器的灵敏度, 建议将含 5% CH<sub>4</sub> 的氩气作为尾吹气, 从而可以将 N<sub>2</sub>O 的检测限降低至大约 32 ppb, 并具有良好的信噪比 (S/N), 如图 3 所示。进样标样经动态配比稀释 100 倍得到。

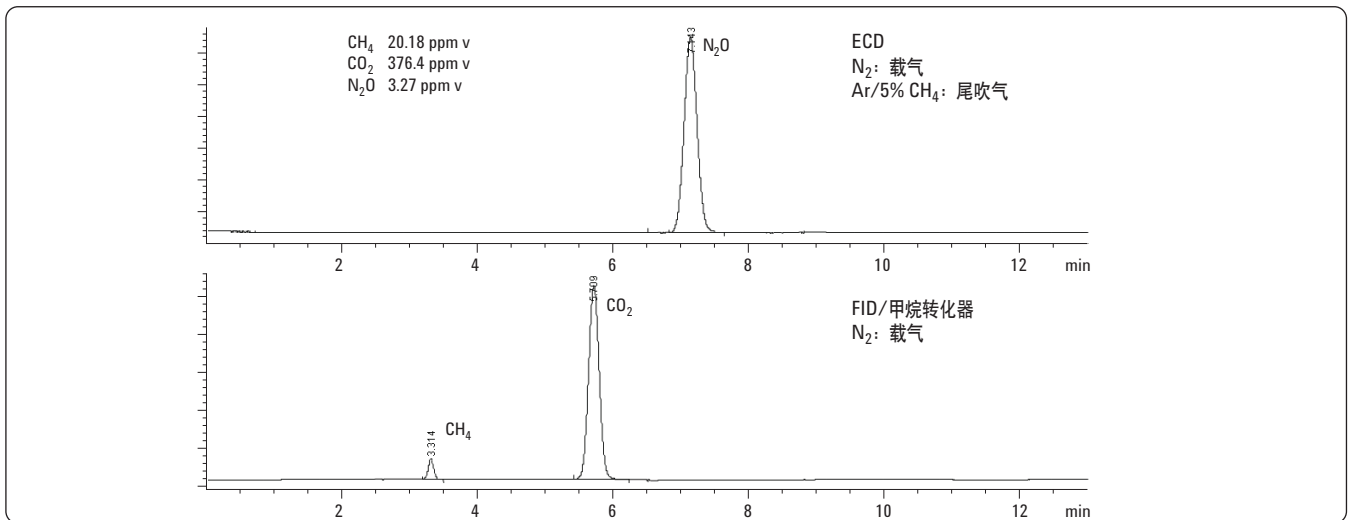


图 2. 使用方法 1 对温室气体标准样进行分析。

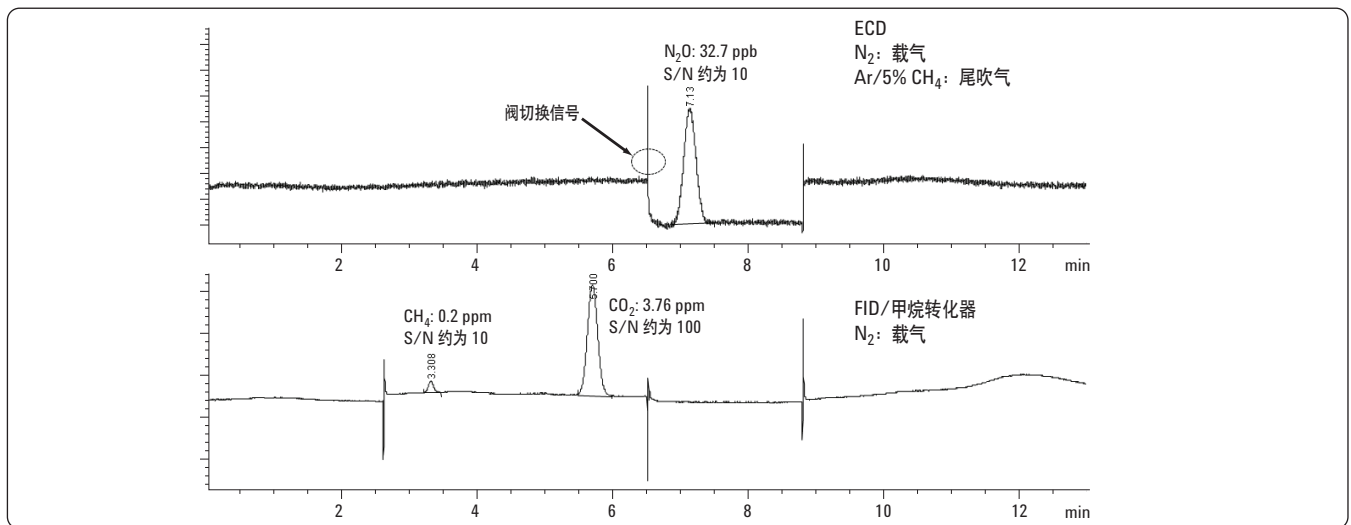


图 3. 使用方法 1 对稀释 100 倍的 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 标样进行分析所得的色谱图。

使用相同配置的系统分析实际样品。在本实验中，用方法 1 分析实验室空气。图 4 为所得的色谱图。检测出  $N_2O$ 、 $CH_4$  和  $CO_2$  的浓度分别为 473 ppb、2.7 ppm 和 380 ppm。

温室气体分析仪可以轻松实现对六氟化硫 ( $SF_6$ ) 的分析。只需将反吹时间延迟到  $SF_6$  洗脱进入柱 1 (前柱)。图 5 显示 1 毫升样品中含有约 0.5 ppb 的  $SF_6$  的色谱图。0.5 ppb 的  $SF_6$  标样经动态配比稀释 200 倍得到 (初始  $SF_6$  标样浓度为 100 ppb)。

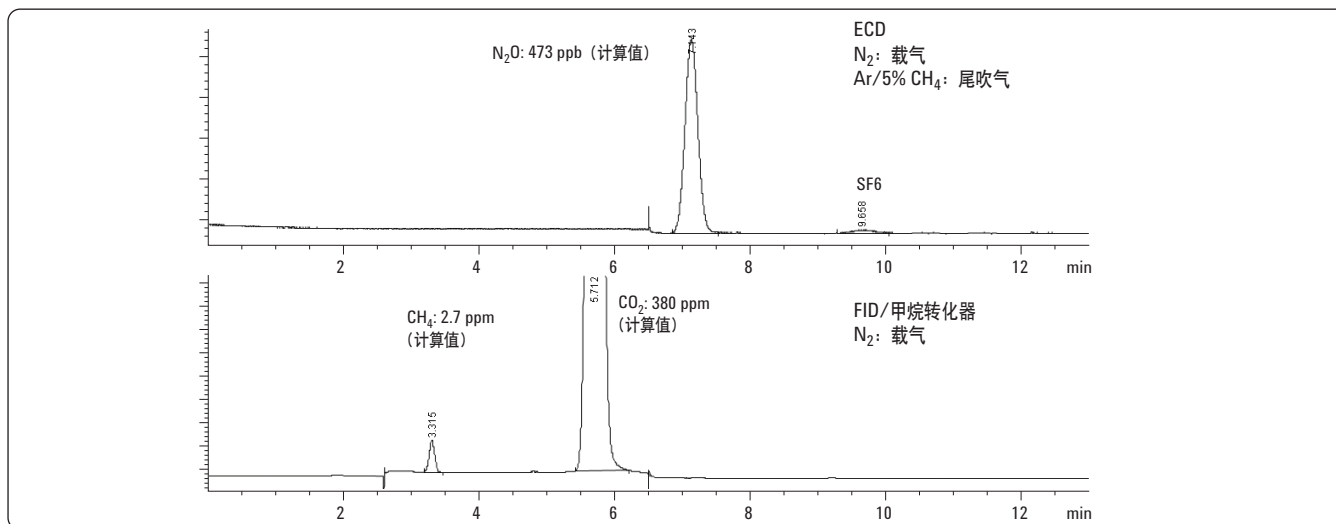


图 4. 实际样品 (实验室空气) 的色谱图。

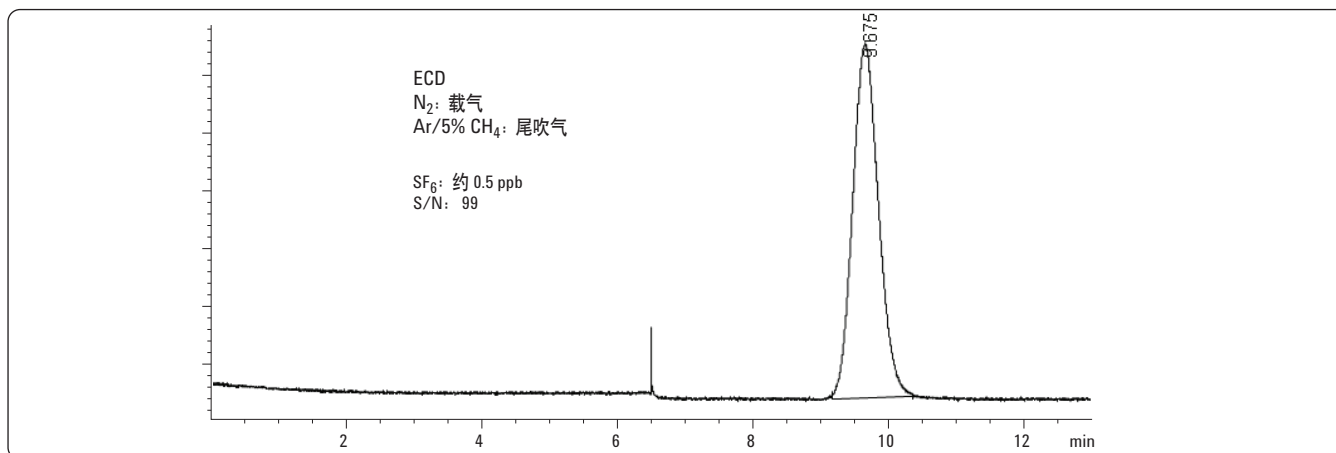


图 5. 约 0.5 ppb 的  $SF_6$  标样的色谱图。

## 方法 2: SP1 7890-0467

该系统包括两个独立的通道，配备 1/8 英寸的不锈钢填充柱 (HayeSep Q 80/100)。第一个通道采用两个配备 热导检测器和火焰离子化检测器的阀。热导检测器与甲烷转化器-火焰离子化检测器串联，用于检测 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>。该通道的灵活性很好，可以检测各种浓度的 CO<sub>2</sub>。低浓度 CO<sub>2</sub> 可以通过甲烷转化器转变为 CH<sub>4</sub>，然后火焰离子化检测器对其进行检测。该系统可以根据需要灵活运用。热导检测器可用于高浓度 CO<sub>2</sub> 的分析。如果只要求分析高浓度 CO<sub>2</sub> (高于 50 ppm)，可移除甲烷转化器。可通过增加一个额外的 Molsive 色谱柱使本通道扩展到进行 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的分析。

另一个配备两个阀的微池电子捕获检测器通道专用于检测 N<sub>2</sub>O 和 SF<sub>6</sub>。前柱 (色谱柱 1 和 2) 将较重的组分 (主要为水) 反吹至放空口 1 和放空口 4。O<sub>2</sub> 不应进入甲烷转化器和微池电子捕获检测器，通过放空口 2 和放空口 3 排出。图 6 为本装置典型的管道布置图。方法 2 的典型气相色谱条件列于表 3 中。

表 3. 使用方法 2 进行温室气体分析的典型 GC 条件。

阀温度:	100 °C
柱箱温度:	60 °C
建议在 110 °C 柱箱温度下后运行 2 min	
定量环:	1 mL
色谱柱 1、2 流量 (He):	21 mL/min (60 °C), 恒压
色谱柱 3、4 流量 (N <sub>2</sub> ):	21 mL/min (60 °C), 恒压
<b>火焰离子化检测器</b>	
温度:	250 °C
H <sub>2</sub> 流量:	48 mL/min
空气流量:	500 mL/min
尾吹气流量 (N <sub>2</sub> ):	2 mL/min
<b>热导检测器</b>	
温度:	200 °C
参考流量:	40 mL/min
尾吹气流量:	2 mL/min
<b>微池电子捕获检测器</b>	
温度:	350 °C
尾吹气, Ar/5% CH <sub>4</sub> :	2 mL/min
甲烷转化器温度:	375 °C

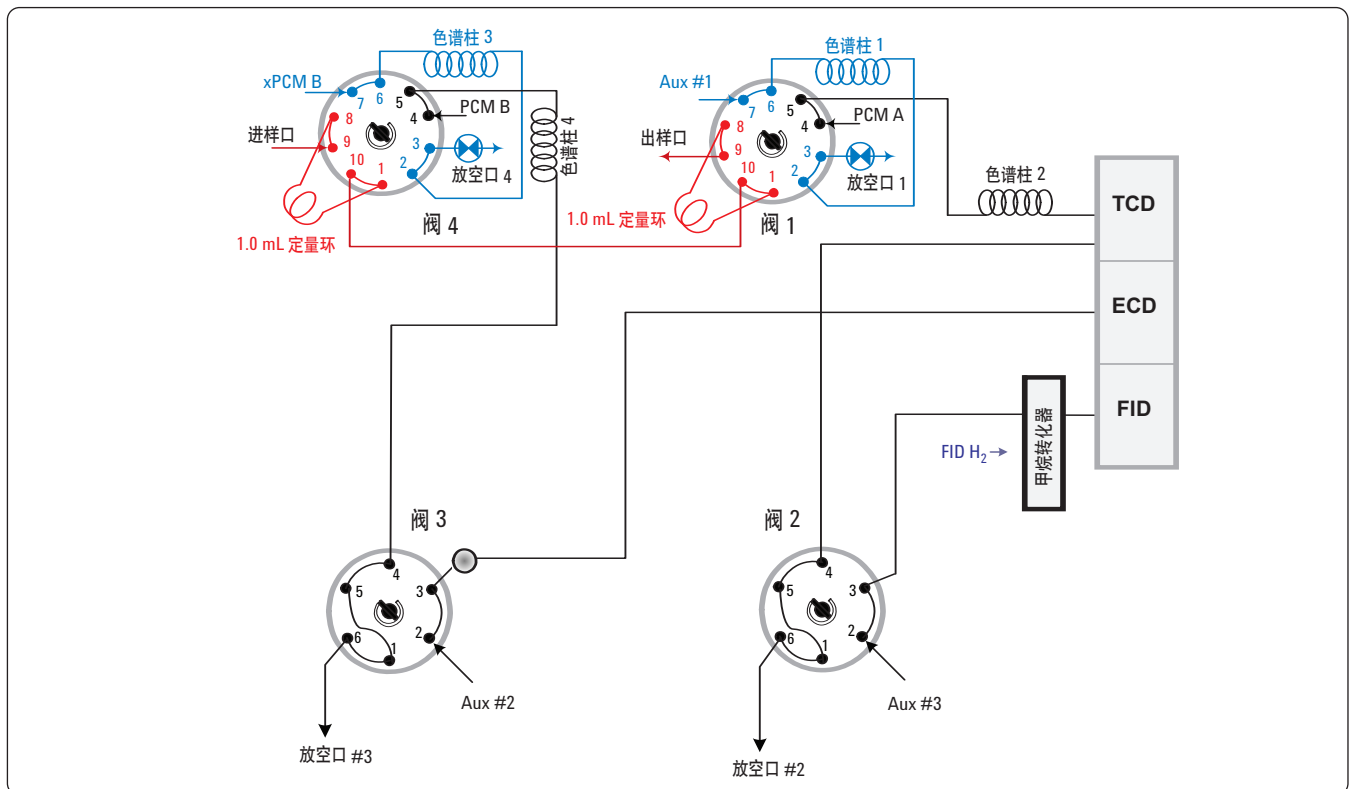


图 6. 方法 2 的阀门配置。

由方法 2 得到的温室气体 (N<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 和 SF<sub>6</sub>) 检测结果与方法 1 所得的结果相同。此外, 可以通过该配置的第三个检测器热导检测器检测高浓度的 CO<sub>2</sub>。方法 2 也是用动态配比系统以制备低浓度水平的标样。表 4 显示出温室气体标样非常好的峰面积重现性。

表 4. 温室气体标准样的重现性 (n=20, 不包括第一次进样)

气体名称	平均值 (峰面积)	标准偏差	RSD%
CH <sub>4</sub>	151.61	0.64	0.42
CO <sub>2</sub> (FID)	2788.51	14.72	0.53
N <sub>2</sub> O	7467.92	13.91	0.19
CO <sub>2</sub> (TCD)	186.00	0.80	0.43

使用方法 2 对实际样品 (实验室空气) 进行分析。所得色谱图如图 7 所示。测得 N<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的浓度分别为 441 ppb、2.2 ppm 和 398 ppm。

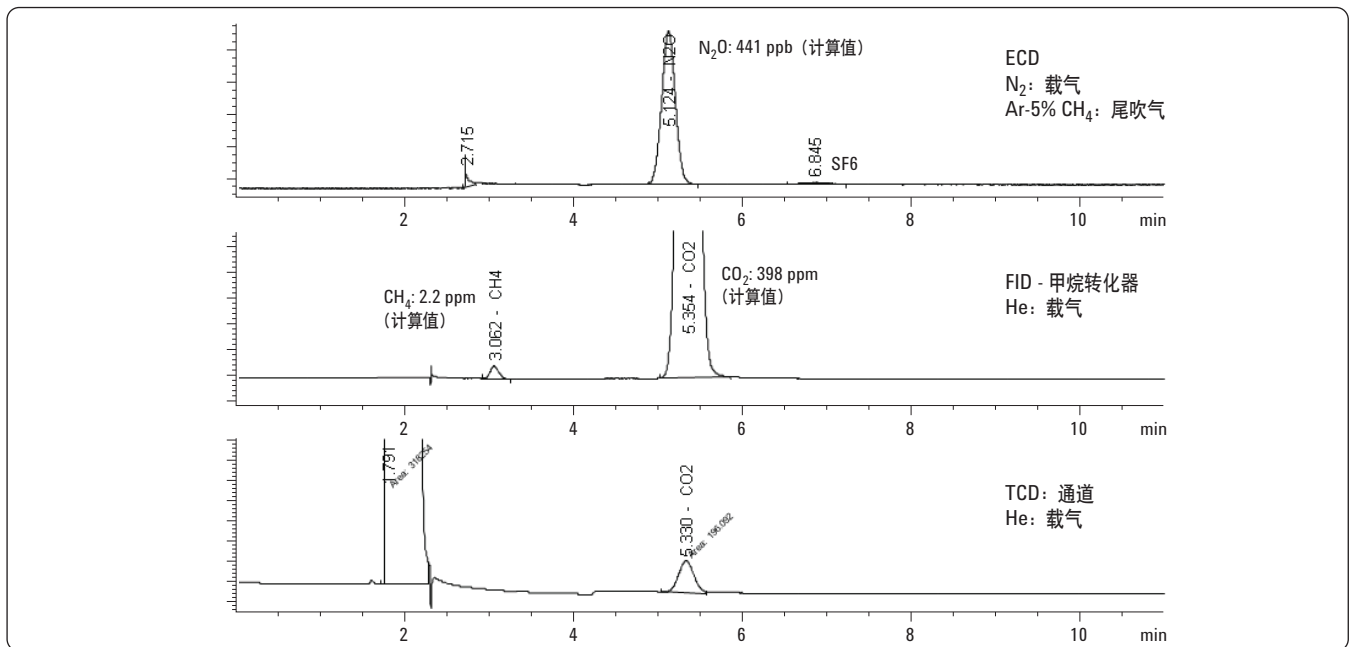


图 7. 使用方法 2 所得实际样品 (实验室空气) 的色谱图。

## 结论

安捷伦科技公司已经开发出两种 Agilent 7890A GC 系统，用以满足同时分析空气样品中温室气体（包括 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O）的不同要求。

方法 1 (SP1 7890-0468) 配备一个微小改动的简易阀装置，使其适用于顶空进样器的自动进样。

方法 2 (SP1 7890-0467) 具有配备三个检测器的两个单独通道，能够更快地获取结果。单独的通道提高了灵活性，阀切换用时更短，方法建立更为容易。第三个热导检测器的使用能够检测到较宽浓度范围的 CO<sub>2</sub> (0.2 ppm 至 20%)。

两种分析方法所得的温室气体 (N<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 和 SF<sub>6</sub>) 检测结果相同。

## 参考文献

1. Environmental Protection Agency (EPA), "40 CFR Parts 86, 87, 89 et al. Mandatory Reporting of Greenhouse Gases; Final Rule".
2. Teri Kanerva, Kristiina Regina, Kaisa Ramo, Katinka Ojanpera, Sirkku Manninen, "Fluxes of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in a meadow ecosystem exposed to elevated ozone and carbon dioxide for three years", Environmental Pollution 145 (2007) 818-828.
3. European Environment Agency, Manual for the EEA greenhouse gases data viewer.

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2010  
中国印制  
2010年01月15日  
5990-5129CHCN

