

# Agilent 8890 气相色谱仪对大气中 四种温室气体的高精度测定

## 作者

付兴隆  
安捷伦科技（中国）有限公司

杜远山，张婕，张友娟  
安捷伦科技（上海）有限公司

## 摘要

高精度温室气体监测能够精准量化碳排放、验证减排成效，并为气候政策提供科学依据。其核心技术要求是实现 ppb 级检出限以及高精度多组分同步分析。本应用简报展示了 Agilent 8890 气相色谱系统如何在多阀多柱系统上优化，实现对大气背景中四种关键温室气体的高精度监测，从而为各级环境监测站提供可靠、易用的分析解决方案。

## 前言

目前,我国积极实施能源消耗总量和强度双控。生态环境部印发的《“十四五”生态环境监测规划》特别指出推进碳排放实测技术发展,组织多个重点行业企业开展二氧化碳、甲烷等温室气体排放监测试点工作;组建重点城市温室气体监测网络,升级国家大气背景站温室气体监测功能。因此,在各省(直辖市)及地市(州)环保系统内开展温室气体监测已成为重要任务。

甲烷、二氧化碳、氧化亚氮和六氟化硫是我国温室气体监测网络的主要分析目标。它们排放来源不同,不同种类之间的浓度差别可达6个数量级(例如,环境空气中 $\text{CH}_4$ 含量约1-2 ppm,  $\text{SF}_6$ 含量在9-15 ppt之间),准确监测这四类气体需要采用高灵敏度检测方法。在监测精度方面,GB/T 31705-2015<sup>[1]</sup>要求监测技术对浓度接近实际温室气体的标样重复分析10次所获得的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 定量精度分别优于0.05%和0.1%。对于GB/T 31705-2015方法未覆盖的其他两种气体 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{SF}_6$ ,国家环境总站要求监测重现性分别优于0.1%(对于 $\text{N}_2\text{O}$ )和0.5%(对于 $\text{SF}_6$ )。

高精度环境温室气体监测方案主要采用基于光腔衰荡光谱技术(CRDS)的在线设备。此类设备的测量精度对于不同的温室气体略有差别,但普遍优于0.05%。但CRDS技术不适合测量 $\text{SF}_6$ ,在实际应用中需要与用于测量 $\text{SF}_6$ 的其他技术联用,以完成对目标化合物的监测。不同分析技术的使用对操作人员的经验和技能要求更高,且不同分析平台联用增加了温室气体监测成本。开发一种基于实验室广泛应用的技术平台/同一技术平台的方案,提供可靠/高精度的监测结果,对于建立温室气体监测网络尤为重要。气相色谱技术是这一方案开发过程中的重要候选平台之一。

利用气相色谱检测温室气体的做法由来已久。传统方法采用气体阀进样,将热导检测器(TCD)和氢火焰离子化检测器(FID)串联分别检测 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ ,或者将甲烷转化炉和FID联用在同一通道上检测 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ <sup>[2]</sup>,利用电子捕获检测器(ECD)检测 $\text{N}_2\text{O}$ 。采用此类配置获得的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 分析精度可以达到0.2%-0.5%,但很难突破到<0.1%,不能满足当前温室气体监控准确度和精度的需求;且传统方法中很少有关于对ppt浓度级别 $\text{SF}_6$ 分析精度的报道。为了在同一气相色谱系统上监测痕量 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 和超痕量 $\text{SF}_6$ ,并满足严格的分析精度和准确度要求,需要从进样、分离、检测等多个因素入手进行方案优化,并实现配置的灵活扩展,以满足未来分析扩项的需求(例如,加入空气中痕量CO分析等)。

本文展示了Agilent 8890气相色谱仪通过优化进样体积/控制进样重现性,采用多通道分析和高灵敏度检测器,优化分析流路以保证系统长期稳定运行,从而实现四种关键温室气体的高精度监测。

## 实验部分

### 试剂和样品

色谱系统载气和检测器用气购于大连大特气体有限公司,六瓶混合气体标样购置于中国计量科学研究院,标气以空气为基质气,样品浓度信息见表1。其中样品1-5用于建立校准曲线,样品6用于系统重现性评估。

表1. 标准气体样品中目标化合物的浓度

化合物	浓度 (mol/mol)					
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
甲烷 ( $\text{CH}_4$ )/ $\times 10^{-6}$	1.3	1.9	2.4	2.9	3.4	2.9
二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )/ $\times 10^{-6}$	350	400	450	500	550	295
氧化亚氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ )/ $\times 10^{-9}$	300	350	400	450	500	450
六氟化硫 ( $\text{SF}_6$ )/ $\times 10^{-12}$	10	15	20	25	40	24

### 仪器和设备

Agilent 8890气相色谱仪采用三通道多阀多柱配置,通过一次进样即可在8分钟内完成四种温室气体 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{SF}_6$ 的独立分析;目标化合物在不同通道内进行分析,可减少色谱峰展宽,从而提高分析的灵敏度和重复性。其中 $\text{CO}_2$ 通道采用甲烷转化炉和氢火焰离子化检测器联用技术,将反吹与放空相结合,无需脱水即可延长转化炉使用寿命,避免空气中水分和氧气对 $\text{CO}_2$ 分析造成干扰; $\text{NO}_2$ 和 $\text{SF}_6$ 通道采用高灵敏度/稳定性及抗污染能力非常强的电子捕获检测器(ECD)对超痕量化合物进行监测,可保证分析灵敏度和精度; $\text{CH}_4$ 通道采用单独进样环和单柱系统,极大提高了检测灵敏度和重复性,使甲烷检出限可达个位数ppb水平。仪器系统流路图及分析参数分别见图1和表2。

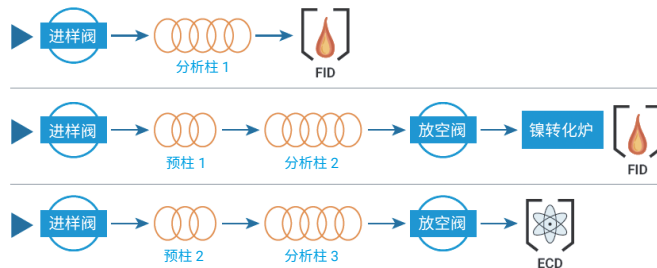


图1. 用于4种温室气体分析的8890气相色谱流路示意图

表 2. 8890 气相色谱系统分析参数

	CH <sub>4</sub> 通道 (FID)	CO <sub>2</sub> 通道 (FID)	N <sub>2</sub> O/SF <sub>6</sub> 通道 (ECD)
色谱柱类型	不同长度 HayeSep 系列色谱柱		
色谱柱流速 (mL/min)	30-40	20-30	20-30
载气类型	氮气		
柱箱温度 (°C)	60		
阀箱温度 (°C)	60		
进样流速 (mL/min)	30		
检测器温度 (°C)	300	300	350
氢气流量 (mL/min)	30	48	-
空气流量 (mL/min)	400	400	-
尾气流量 (mL/min)	-	-	2

## 结果和讨论

### 标准样品谱图

标准样品控制流速后进入定量环。分析大气样品时，样品需要通过外部正压采样装置采集到正压采样容器中，然后以一定流量接入定量环。定量环规格的选择需考虑目标化合物的浓度水平。合适的进样量既需要保证在检测器上获得足够高的响应，也要兼顾同一分析通道上化合物的分离度。环境空气中 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 处于 ppm 级浓度水平 ( $\times 10^{-6}$  mol/mol)，且 CH<sub>4</sub> 浓度比 CO<sub>2</sub> 低两个数量级。为了提高甲烷的响应，需要增加甲烷的进样量；但数百 ppm CO<sub>2</sub> 大体积进样对甲烷转化炉不友好，因此采用两个不同的通道检测 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>，这两个通道采用不同的进样体积，能够兼顾方法灵敏度与长期稳定性。在 N<sub>2</sub>O/SF<sub>6</sub> 检测中，虽然环境空气中浓度差异超过 3 个数量级，但 SF<sub>6</sub> 电负性强，在  $\mu$ ECD 检测器上响应因子高，因此两者可以在同一分析通道上经过同一定量环进样分析，且两种化合物都能够获得优异的信噪比。

采用阀进样方式分析气体样品时，需要注意气体样品的实际进样量会随大气环境（大气压力和温度）的波动而产生细微变化。在常规分析中（分析精度满足个位数百分比即可），这些细微变化对结果重现性的影响完全可以忽略。但是对于本应用涉及的高精度分析，维持稳定的实验室环境（环境温度和气压变化小）是获得高精度测定结果的必要条件。

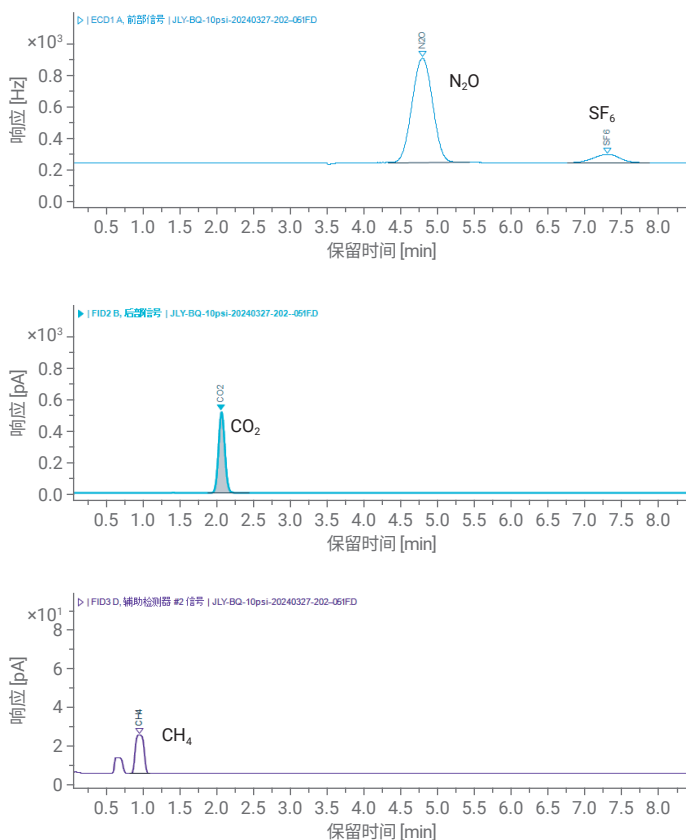


图 2. 标准气体样品进样 1 次得到的色谱图

### 系统重现性评估

根据 GB/T 31705-2015，将标准气体样品 6 连续进样 10 次（叠加谱图见图 3），并计算所有化合物的保留时间和峰面积相对标准偏差（数据列于表 3 中）。所有化合物的峰面积精密度在 0.02%–0.5% 之间，完全满足国标方法及相关实验室对温室气体定量精度的要求。高精度测试结果源于 Agilent 8890 气相色谱仪出色的压力控制模块设计，使得在阀切换和分析过程中，色谱柱流量能够快速稳定并保持恒定，检测器持续输出平稳的基线，目标化合物响应稳定，谱图结果重现性高且易于积分，从而实现对温室气体的高精度分析。

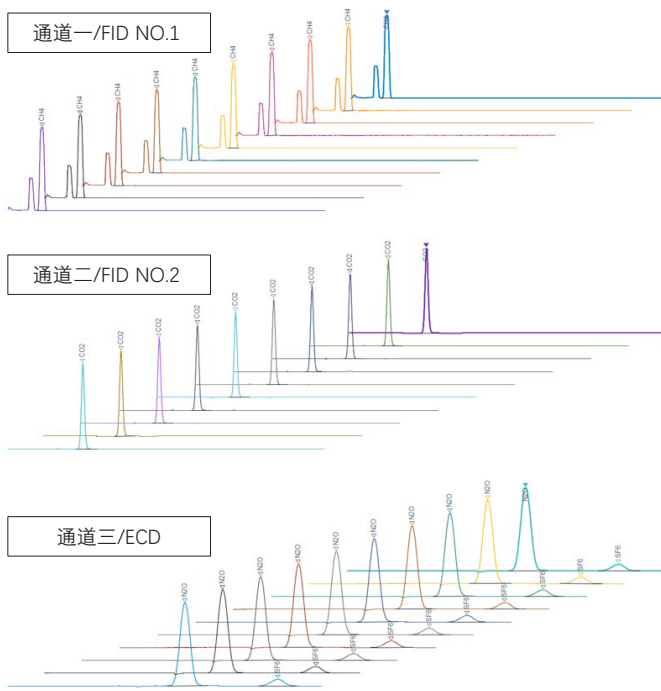


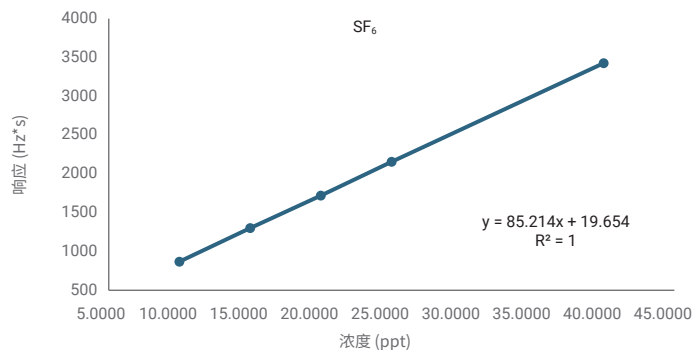
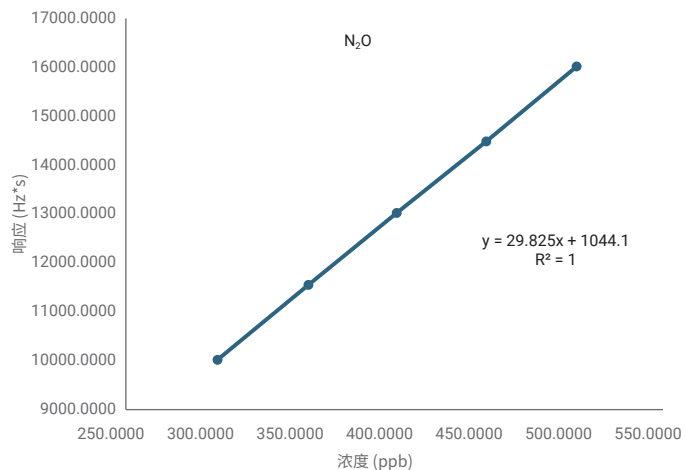
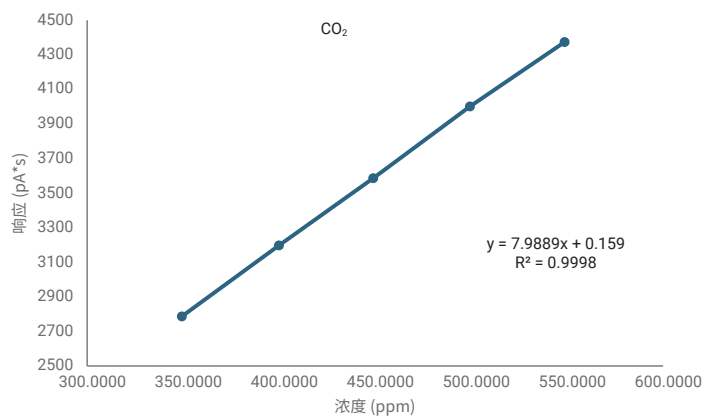
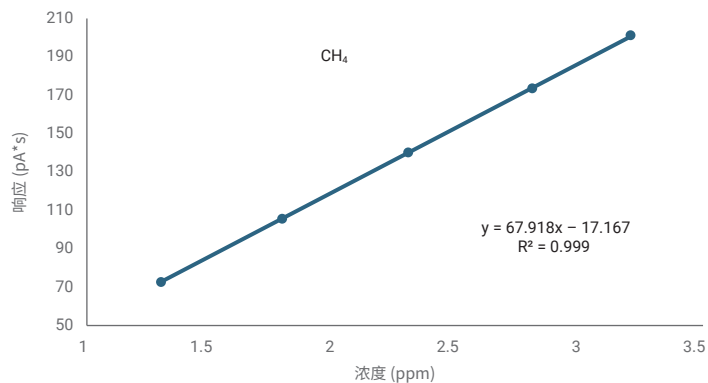
图 3. 温室气体标准样品连续进样 10 次得到的色谱图

表 3. 4 种目标化合物的保留时间和峰面积精密度 (n = 10)

	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	SF <sub>6</sub>
保留时间 (min)	0.960	2.067	4.803	7.311
保留时间精度 (%)	0.146	0.004	0.018	0.077
峰面积 (pA × s)	143.867	3587.574	16972.690	1711.740
峰面积精度 (%)	0.055	0.011	0.048	0.321

## 线性

系统线性评估采用订制标气，每种化合物的浓度范围均覆盖其在环境空气中的实际浓度。四种目标化合物的外标定量曲线均呈线性，且回归因子优于 0.999，出色的线性结果保证了定量结果的准确性。如果背景点大气中温室气体含量常年波动小，为了提高分析效率和控制成本，可以采用单点校正法。即，如果标气浓度与实际样品浓度非常接近且处于线性范围内，则利用单瓶标气获得目标化合物响应因子，将实际样品中目标化合物的响应除以响应因子来计算大气中温室气体的实际浓度。单点校正法是基于方法验证所获得的优异的校准曲线线性来使用的。如果环境空气中的温室气体含量变化较大，则根据标准曲线进行定量更准确。



## 方法检出限

根据 HJ168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则<sup>[3]</sup>，将标气稀释至浓度为目标化合物检出限的 3-10 倍，然后重复测定 7 次以得到测定浓度的标准偏差，按照公式 1 计算出方法检出限。在多个 8890 平台上的考察结果表明，该方法对甲烷的检出限低于 10 ppb，对 SF<sub>6</sub> 的检出限低于 1 ppt。表 4 列出了在一台 8890 系统上得到的四种温室气体的检出限。优异的检出限可保证大气中的温室气体在 8890 系统上产生高灵敏度响应，从而准确测定目标化合物并监测其变化趋势。

$$\text{检出限} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad \text{公式 1}$$

n: 测定次数, 7

t: 自由度为 n - 1, 置信度为 99% 时的 t 分布值 (单侧), 在本方法中 t 为 3.143

s: 7 次平行测定的标准偏差

表 4. 四种温室气体分析方法的检出限

化合物	测定浓度平均值 (mol/mol)	标准偏差 S (mol/mol)	检出限 (mol/mol)
甲烷	$0.017 \times 10^{-6}$	$0.0016 \times 10^{-6}$	$0.0050 \times 10^{-6}$
二氧化碳	$2.80 \times 10^{-6}$	$0.1905 \times 10^{-6}$	$0.599 \times 10^{-6}$
氧化亚氮	$2.75 \times 10^{-9}$	$0.1595 \times 10^{-9}$	$0.501 \times 10^{-9}$
六氟化硫	$1.02 \times 10^{-12}$	$0.0801 \times 10^{-12}$	$0.252 \times 10^{-12}$

## 结论

基于优异的气体压力控制模块和阀流路设计, Agilent 8890 气相色谱多阀多柱系统通过对进样流量和体积的优化和精确控制, 优选色谱柱分离, 利用 FID 和 ECD 检测器对环境空气中的 4 种关键温室气体进行高灵敏度和高精度测定。将等同于大气含量水平的 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O、SF<sub>6</sub> 标准气体样品连续测定十次, 其测量精度分别优于 0.05%、0.1%、0.1% 和 0.5%, 完全满足各级环境监测站对目标温室气体的高精度监测要求。与其他监测方案相比, 该方案基于稳定可靠的气相色谱平台, 在技术上更易掌握和普及, 是安捷伦公司为助力我国建立温室气体监测网路而开发的值得信赖的解决方案。

## 参考文献

1. GB/T 31705-2015 气相色谱法本底大气二氧化碳和甲烷浓度在线观测方法
2. 王春晓, 利用气相色谱对温室气体进行同时分析. 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5990-5129CHCN, 2010
3. HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则

查找当地的安捷伦客户中心:

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

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

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



微信搜一搜

安捷伦视界

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

DE-009068

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2025  
2025年8月29日, 中国出版  
5994-8545ZHCN

