

### 使用优势

- ◆ 可对溶液中溶解的痕量 Ar、O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 进行定量。
- ◆ 自动进样器测量可在从制作标准曲线到测量实际样品的过程中进行。
- ◆ 使用空气作为替代性标准气体，降低分析成本。

### 简介

溶解于溶液中的气体会影响溶液的功能，而且在某些情况下，气体浓度可能会影响气体溶液组分的稳定性和反应性。由于溶解于溶液中的气体浓度通常为痕量水平，所以，阻挡放电离子化检测器 (BID) 是分析这些气体的有效技巧。但是，由于大气中的氧气 (O<sub>2</sub>) 和氮气 (N<sub>2</sub>) 浓度较高，所以无法采用顶空法测量其在液体中的含量。虽然必须直接测量这些气体在液体中的含量，但难以制作出标准曲线。应用报告 (01-00182-EN) 中介绍了一种使用空气作为替代性标准气体制作 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 标准曲线的简单方法。本研究使用了这种方法来制作标准曲线，并对各种有机溶剂和水中的氩气 (Ar)、O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 进行定量分析。

### 分析条件

表 1 和表 2 所示为分析条件。In this experiment, the insert (P/N: 201-47616-01) 从顶部填充衬管 (P/N: 221-41444-01)，填充到约 20mm 的位置，并将容量为 0.5 μL 的微量注射器 (P/N: 227-35002-01) 用作自动进样注射器。

表 1 GC 分析条件

型号	: Nexis GC-2030 / AOC-30i
进样温度	: 250 °C
进样模式	: 分流
分流比	: 1 : 25
载气	: He
载气控制	: 线速度 50 cm/s
吹扫气体	: 20 mL/min
色谱柱	: SH-Rt™-Msieve 5A (30 m × 0.32 mm I.D., 20 μm) 配备 2.5 m 的微粒捕集器
柱温	: 35 °C
检测器	: BID-2030
检测器温度	: 300 °C
检测器气体	: 50 mL/min
滤波时间常数	: 50 ms <sup>-1</sup>

\*1 双击环境设置下的 BID，修改滤波时间常数。

表 2 自动进样器分析条件

	标准曲线	样品检测
进样量	: 见表 3	0.5 μL
抽运次数	: 0	5
溶剂预冲洗次数	: 2	0
溶剂后冲洗次数	: 0	0
样品冲洗次数	: 0	2
溶剂	: 水	

### 标准曲线制作

自动进样器中放置空进样瓶，使用水作为冲洗溶剂来制作标准曲线。使用 0.05、0.1、0.25 和 0.5 μL 的不同进样量测量空气，以此来制作标准曲线。

表 3 所示为注射器进样量与每种化合物进样量之间的关系。所用的空气中各种化合物的浓度值如下所示：Ar: 0.0934%，O<sub>2</sub>: 20.9% 及 N<sub>2</sub>: 78.1%。图 1 所示为 Ar、O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的标准曲线。所有标准曲线均通过圆点，并具有良好的线性。

表 3 注射器进样量 (μL) 和气体进样量 (nL) 之间的关系

注射器进样量 (μL)	0.05	0.1	0.25	0.5
Ar (nL)	0.467	0.934	2.34	4.67
O <sub>2</sub> (nL)	10.5	20.9	52.4	105
N <sub>2</sub> (nL)	39.0	78.1	195	390

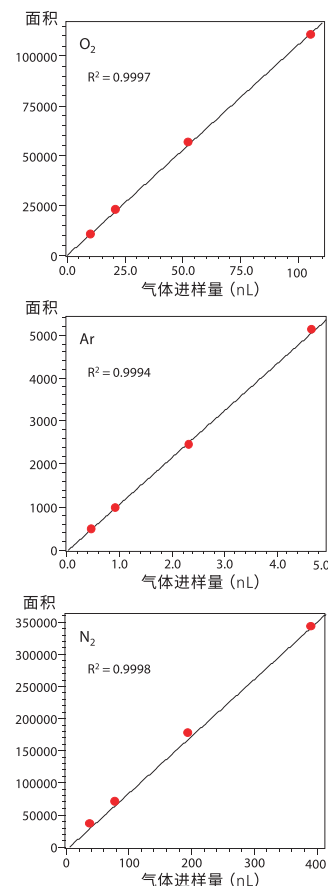


图 1 标准曲线

## 实际样品分析

使用己烷、甲苯、乙醇、丙酮和水作为实际样品，对溶液中 Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 进行定量分析。当改变被测样品的类型时，需在 300°C 的条件下调节 30 分钟，因为目标组分的留存很弱，而且如果溶液在色谱柱中累积，洗脱时间也会很短。图 2 所示为各种溶液色谱图的比较。表 4(a)、(b) 和 (c) 所示为使用图 1 中的标准曲线计算出的定量结果。其中水的结果作为参考值，因为水处于标准曲线范围之外。己烷、甲苯、乙醇和丙酮的测定结果均具有良好的重复性，而水的重复性超过了 10%。

图 3 所示为连续检测丙酮过程中的 N<sub>2</sub> 色谱图，而图 4 所示为丙酮调节后的 N<sub>2</sub> 色谱图。在连续检测丙酮过程中观察到 N<sub>2</sub> 的峰形崩塌，但面积重复性良好。虽然通过老化色谱柱可以改善峰形，但保留时间根据色谱柱条件的变化而变化。

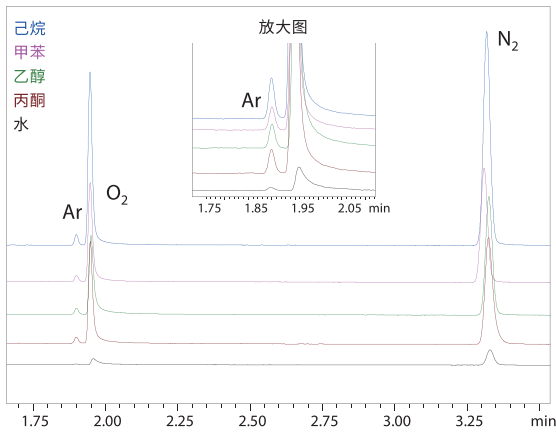


图 2 各溶液的色谱图比较

表 4(a) 溶液中的 Ar 面积重复性和定量值 (n = 5)

溶液	水	己烷	甲苯	乙醇	丙酮
面积重复性 (%RSD)	-	0.72	0.87	1.38	3.26
量 (nL)	-	1.85	1.03	1.08	1.10
定量值 (nL/μL)	-	3.69	2.05	2.17	2.21
定量值 <sup>*2</sup> (ng/μL)	-	6.04	3.35	3.54	3.61

表 4(b) 溶液中的 O<sub>2</sub> 面积重复性和定量值 (n = 5)

溶液	水	己烷	甲苯	乙醇	丙酮
面积重复性 (%RSD)	11.80	0.62	1.48	1.26	0.75
量 (nL)	2.00 <sup>*3</sup>	37.53	22.51	21.45	23.92
定量值 (nL/μL)	3.99 <sup>*3</sup>	75.05	45.03	42.91	47.85
定量值 <sup>*2</sup> (ng/μL)	5.22 <sup>*3</sup>	98.22	58.93	56.15	62.62

表 4(c) 溶液中的 N<sub>2</sub> 面积重复性和定量值 (n = 5)

溶液	水	己烷	甲苯	乙醇	丙酮
面积重复性 (%RSD)	16.99	0.91	0.99	0.29	1.34
量 (nL)	6.66 <sup>*3</sup>	88.04	46.53	48.81	51.46
定量值 (nL/μL)	13.32 <sup>*3</sup>	176.08	93.06	97.63	102.93
定量值 <sup>*2</sup> (ng/μL)	15.25 <sup>*3</sup>	201.63	106.56	111.80	117.86

\*2 计算为室温 (25°C) 下的理想气体。

\*3 作为参考值，因为水超过了标准曲线的范围。

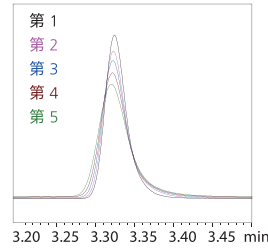


图 3 连续检测丙酮过程中的 N<sub>2</sub> 色谱图

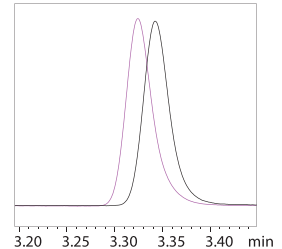


图 4 调节后检测丙酮过程中的 N<sub>2</sub> 色谱图条件

## 氧气峰面积减小对策

虽然本实验中使用的 SH-Rt-Msieve 5A 色谱柱具有极强的保留能力，但在 300°C 的条件下调节会消除沸点相对较低的溶剂。在某些情况下，氧气峰面积会因为调节而减小（具体由色谱图的条件而定）。图 5 所示为在 300°C 调节 30 分钟后立即进样 0.05 μL 空气的色谱图与先进样 0.5 μL 空气 5 次再进样 0.05 μL 空气的色谱图比较。尽管 O<sub>2</sub> 峰在 300°C 调节 30 分钟后下降，但在进样 0.5 μL 空气 5 次后有所改善。因此，如果在 300°C 调节后观察到氧气峰出现这种下降，则在调节后进样空气可检测到痕量的 O<sub>2</sub>。

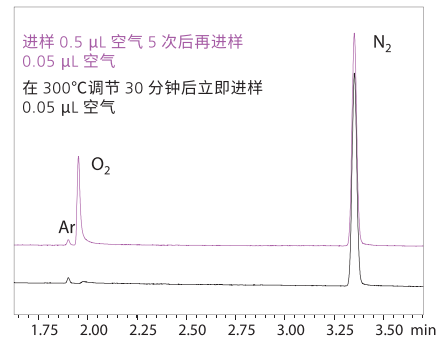


图 5 进样 0.05 μL 空气的色谱图比较

## 结论

使用 BID 检测器对各种溶液中的氩气、氧气和氮气作了定量分析。从标准曲线的制作到溶液的测量和定量，都可以使用 0.5 μL 的微量注射器完成。与有机溶剂的面积值相比，水样品的面积值很小，表明水的重复性差。因此，一般认为准确测量水样品比较困难。

岛津应用云



Nexis 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。

Rt 是 Restek Corporation 在美国和 / 或其他国家的商标或注册商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司  
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2021 年 7 月