

## Nexis GC-2030毛细柱系统快速分析温室气体

No. GC-2109

### ■ 背景

温室气体是指大气中能够引起温室效应的气体，而温室效应是指地球发射的红外能量的吸收和辐射。当太阳光照射到地球表面时，部分红外光会反射到大气中。这些温室气体吸收红外能量，并将其反射回地球。下面介绍的气相色谱系统可以轻松地对甲烷、二氧化碳和氧化亚氮这三种主要温室气体进行定性和定量分析。

### ■ 仪器

GC-2030 配备两根毛细管柱、一个 ECD Exceed-2030、带有 Jetanizer™ 的 FID (带有甲烷转化炉)、一个六通气体进样阀和一个六通切换阀。

此外，FID 管路上还连接了一个电磁阀，用于放空硫化氢等组分使其不进入 Jetanizer™ -FID。六通气体切换阀用于放空永久气体、水和其他分析物使其不进入 ECD。流程图见下图 1。

该系统的设计适用于各种类型的样品，包括 SUMMA 罐、Tedlar™ 袋以及通过手动进样或自动进样器进行的气密注射器进样。添加 AOC-6000 Plus 自动进样器后，可直接从 Exetainer™ 小瓶取样，从而提高分析效率，便于样品采集。

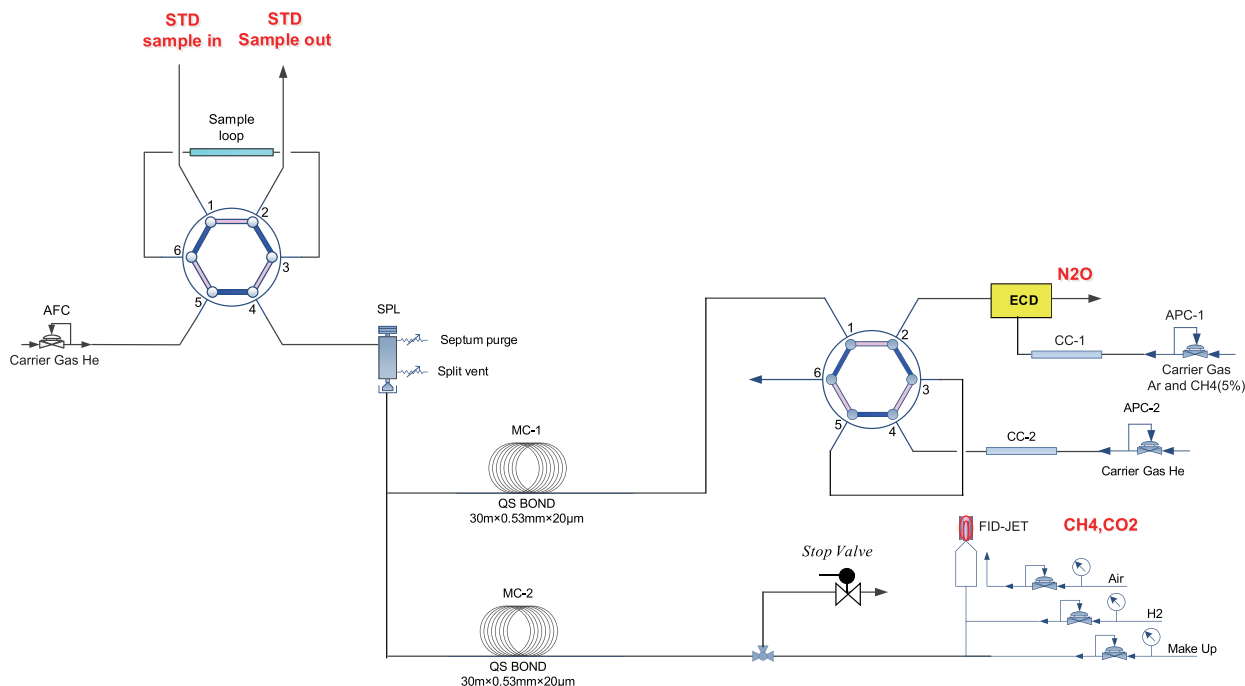


图 1: 温室气体分析流程图

## ■ 实验和观察

本分析采用两种标气。标气 1 用于确定检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。标准品 2 用于验证中心切割后放空的可能性。

表 1: 分析用标气

分析物	标准品 1 浓度 (PPM)	标准品 2 浓度 (PPM)
二氧化碳	600	20000
甲烷	5	4200
一氧化二氮	1	未列出
氢气	未列出	4200
氧气	未列出	125000
氮气	平衡	平衡
一氧化碳	未列出	4200
乙烯	未列出	4200
乙炔	未列出	4200
乙烷	未列出	4200

## 方法条件

对方法条件进行了优化, 以便永久性气体合峰从二氧化碳和氧化亚氮中分离。ECD 流路设定时间反吹所有永久性气体, 切换六通阀使氧化亚氮流向 ECD 中分析, 然后将六通阀复位反吹重组分。

仪器的重复性以及计算出的检出限和定量限根据标气的三次重复进样确定。标气 1 的代表性色谱图见图 2 和图 3。

分析结果显示, 甲烷、二氧化碳和氧化亚氮的峰完全分离, 分析在 3 min 内完成。

表 2: 方法参数

参数	值
所用色谱柱	SH-RT-Q-BOND 30 m x 0.53 mm x 20 um (P/N 221-75765-30) RT-QS-BOND 30 m x 0.53 mm x 20 um (P/N 220-97805-01)
进样量	1 mL 定量环
进样器温度	250 °C
线速度	35.7 cm/sec N <sub>2</sub>
分流比	5:1
柱温箱升温	35 °C
FID 温度	400 °C
FID 气体流量	尾吹 (N <sub>2</sub> ): 24 mL/min, H <sub>2</sub> : 32 mL/min, 空气: 250 mL/min
ECD 温度	325 °C
ECD 气体流量	15 mL/min
ECD 电流	2.0 nA

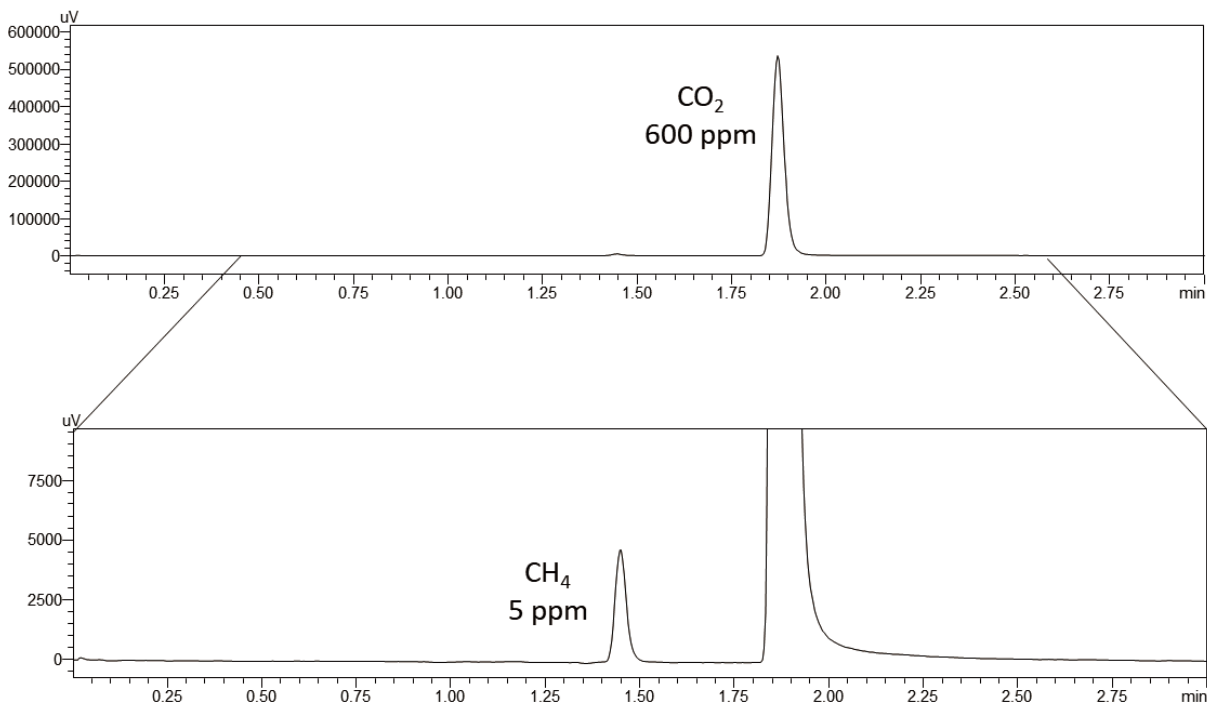


图 2: Jetanizer™ -FID 上标气 1 的典型色谱图

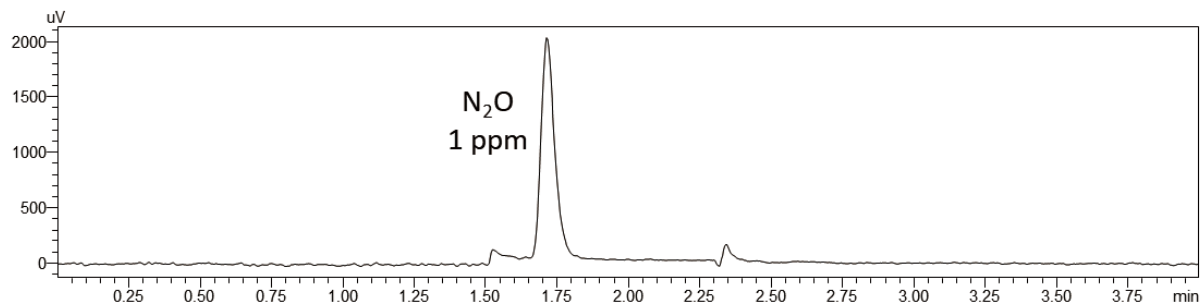


图 3: ECD 上标气 1 的典型色谱图

表 3: 标气 1 的相对标准偏差和计算的检出限和定量限

分析物	检测器	保留时间 (min)	平均峰面积	RSD% (N=3)	S/N	计算出的 LOQ (PPM)	计算出的 LOD (PPM)
一氧化二氮	ECD	1.72	6,597	0.18	32.50	0.31 (±0.02)	0.10 (±0.006)
甲烷	Jetanizer™ -FID	1.46	9,914	0.72	46.37	1.11 (±0.2)	0.37 (±0.08)
二氧化碳	Jetanizer™ -FID	1.88	1,227,780	0.31	5267.50	1.18 (±0.2)	0.39 (±0.08)

该系统重复性好, 所有目标物的相对标准偏差均低于 1%。计算的甲烷和二氧化碳检出限均低于 0.4 ppm, 定量限约为 1 ppm。计算出的氧化亚氮检出限约为 0.1 ppm, 定量限略高于 0.3 ppm。

本分析仪还可扩展至分析其它物质, 包括轻烃。为了证明本系统扩展性能, 对含有轻烃的标气 2 进行重复三次进样。此外, 为证明中心切割方法可行性, 还选择了乙炔(甲烷转化炉催化剂材料上的一种已知结焦剂) 通过中心切割后放空。典型色谱图如图 4 所示。

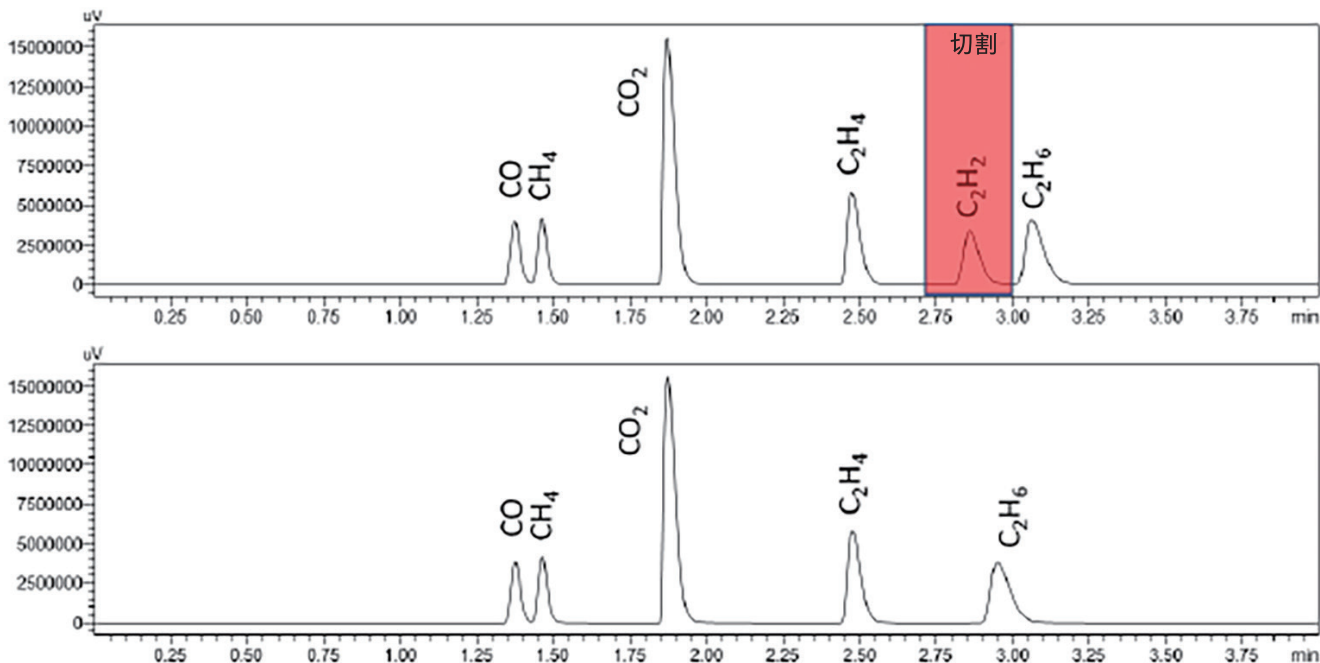


图 4: 标气 2 的典型色谱图 (中心切割放空乙炔)。

使用标气 2，可在 3.5 min 内完成永久性气体 / 一氧化碳合峰、甲烷、二氧化碳、乙烯、乙炔和乙烷的分离。氧气通常会对传统甲烷转化炉的基线造成严重干扰，而使用 Jetanizer™ 则不会使基线产生重大偏移。因此，Jetanizer™ -FID 在检测一氧化碳时不会受到共流出永久性气体成分的干扰。

标气 2 所得数据如表 4 所示。计算甲烷峰面积完成归一化法，以考虑数据集之间进样方法的差异。

标准品 2 重复三次进样，中心切割放空清除乙炔。标准品 2 所得数据如表 5 所示。中心切割阀没有对基线造成重大干扰，只对中心切割后洗脱峰的保留时间造成了轻微的变化。甲烷归一化的峰面积表明，中心切割不会影响相邻峰的峰面积。

排出乙炔后，重复性显著提高，相对标准偏差百分比从 1% 降至 0.3% 以下。既往研究表明，乙炔会被吸收，可能会对重复性产生不利影响。这种中心切割技术可用于其他高浓度分析物或对甲烷化器催化剂材料有潜在危害的分析物。

表 4: 标气 2 的相对标准偏差

分析物	检测器	保留时间 (min)	平均峰面积	RSD% (N=3)	参照甲烷峰面积归一化
一氧化碳	Jetanizer™ -FID	1.39	8601785	1.00	0.96
甲烷	Jetanizer™ -FID	1.48	8910063	0.67	1.00
二氧化碳	Jetanizer™ -FID	1.90	39994197	0.17	4.60
乙烯	Jetanizer™ -FID	2.51	16664855	0.11	1.92
乙炔	Jetanizer™ -FID	2.90	11355536	1.01	1.39
乙烷	Jetanizer™ -FID	3.10	17121040	0.06	1.97

表 5: 标气 2 的相对标准偏差 (中心切割放空乙炔)

分析物	检测器	保留时间 (min)	平均峰面积	RSD% (N=3)	参照甲烷峰面积归一化
一氧化碳	Jetanizer™ -FID	1.39	7844457	0.27	0.93
甲烷	Jetanizer™ -FID	1.48	8370707	0.25	1.00
二氧化碳	Jetanizer™ -FID	1.89	39239009	0.20	4.66
乙烯	Jetanizer™ -FID	2.50	16478246	0.29	1.94
乙烷	Jetanizer™ -FID	2.99	16389142	0.14	1.97

## ■ 结论

毛细柱温室气体分析已被证明是一种可重复性好且快速的分析方法。可在 2.5 min 内完成氧化亚氮、甲烷和二氧化碳的分析，且所有目标物的计算检出限均低于 0.5 ppm，实现了高效率分析和高灵敏度。该设计具有高度可扩展性，既能够对其他目标物进行定量，又能够结合 AOC-6000 Plus 自动进样器从 Exetainer 小瓶中直接取样。

本系统的流路简单，独立的色谱柱对应独立的流路，每一个流路都可使用中心切割放空非目标物，具有灵敏度高、重复性好和稳定性好的特点。

岛津应用云



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 07 月