

## Gas Chromatography

作者

Lee Marotta

Dennis Yates

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT USA

## 配备火焰离子化检测器 (FID) 的顶空气相色谱 (HS-GC) 分析水中的甲烷、乙烯和乙烷

### 简介

在北美，非常规来源的天然气的快速发展，创造了一种当今时代从未见过的能源“淘金热”。水平钻井技术和高压水砂破裂法的出现，使之成为一种生产经济，并能提供足够大的、可持续100年的能源库。

然而水平钻井等技术面临着多种环境挑战，如通过含水层垂直钻井，直到达在表面数千英尺以下的深页岩矿床，然后转为水平，再钻另外几千英尺通过深页岩矿床。这里存在的挑战：在钻井的过程中和在其准备生产时（包括“液压破裂法”优化生产）都有可能增加干净饮水层被甲烷及其它小分子有机物质（如，丙烷和乙烷）污染的可能。虽然正确钻井和水泥封闭井孔都不成问题，但是，工程中的任何误差都可能导致污染。

由于甲烷从天然气中自然扩散，导致含水层可能已经含有低浓度的甲烷，因此在钻井之前及过程中都需要测定含水层中气体的浓度水平，同样，当钻井投入生产后也需要监测。

水中甲烷的传统测定方法是采用美国环境保护署 (EPA) 的RSK175方法 (RSKSOP175, 2004) 或者可代替的方法 (Vandegrift, 1998)。PerkinElmer的TurboMatrix™ 顶空和Clarus® 680 气相色谱仪联用, 提供了一种简单、经济和可靠的测定水中甲烷及其它气体目标化合物的技术。本应用文献通过实验方法、性能数据, 确证了该技术的可行性。

## 仪器

本应用文献使用仪器设备是: PerkinElmer® TurboMatrix顶空(HS)连接配有双火焰离子化检测器(FID)的PerkinElmer Clarus 680气相色谱仪(GC)。

因为使用FID作为检测器, 因此必要使用色谱柱确证技术用于化合物的定性鉴定。一根Elite-Q PLOT30 m x 0.32 mm (PerkinElmer Part No. N9316359)色谱柱用于定量分析, 另一根Elite-U PLOT色谱柱30 m x 0.32 mm 用于化合物确证。这两根色谱柱通过一个“Y”形的三通直接与顶空的熔融石英传输线相连。

## 试验条件

本实验使用的标准储备品 (Supelco®Part No. 23437) 是氮气中的甲烷, 乙烯, 乙炔和乙烷, 各物质摩尔浓度近似为1。

顶空和气相操作条件见表1所示。

为对本方法确证, 进行了如下实验:

1. 背景: 空气和水用作空白干扰的研究。由于甲烷可能在环境大气中存在, 4个22mL的顶空进样瓶 (PerkinElmerPart No. N9306079) 装有15mL的去离子 (DI) 水用来研究测定空白样品中甲烷的浓度, 该去离子水也用于制作标准样品。

2. 校准: 绘制5点的校准曲线来确定方法的线性和检出限。5个顶空瓶装有15mL去离子水, 然后使用PTFE的硅胶隔垫盖好瓶盖 (PerkinElmerPart No. N9303992)。将2µL, 5µL, 10µL, 20µL和50µL的标准储备品分别加入上述的5个顶空进样瓶, 各自的浓度见表3所示。

3. 准确度: 制备5-50ppb浓度的4个水样作为质控样品, 以确证方法的准确性。

4. 精密度: 用标准储备品制备5个第四浓度级别的标准样品进行分析, 计算方法的精密度。

表1 顶空气相条件

顶空条件	
样品温度:	90°C
平衡时间:	10min
针温度:	110°C
传输线温度:	120°C
进样时间:	0.06min
拔针时间:	0.4min
加压时间:	1.0min
顶空模式:	恒定
色谱柱压力:	20psi
气相色谱条件	
炉温: 初始温度:	40°C
保持时间:	4.5min
升温速率:	40°C/min
最终温度:	205°C
保持时间:	1min
检测器 (FID)	
检测器温度:	240°C
空气流量:	400mL/min
氢气流量:	40mL/min
范围:	1
衰减:	-6 (或者1)
注意: 色谱柱直接与顶空传输线连接, 因此, 进样口的参数未设置	

## 结果

图1是标准储备气中的四种气体在Elite-Q PLOT色谱柱上的分离色谱图。图1中使用标准品的浓度为10ppb。由于乙炔不是本应用研究的目标化合物，且样品中未检出乙炔，建议使用混合标准品中时不要包含该化合物，以避免乙炔和乙烯的积分困难。

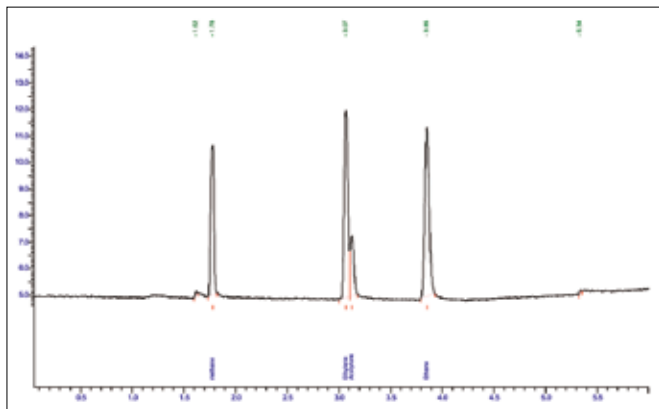


图1 10ppb标准品 (QPLLOT)

图2是空白水样的色谱图，因为顶空进样瓶是在空气中装样，空气会被进样瓶捕集，为补偿甲烷在环境大气中的存在，该化合物的校准曲线采用各浓度点分别减去空气中甲烷含量的结果。空气中甲烷的浓度低于报告的检出限。表2列出了空白样品中甲烷含量的精密测定结果。

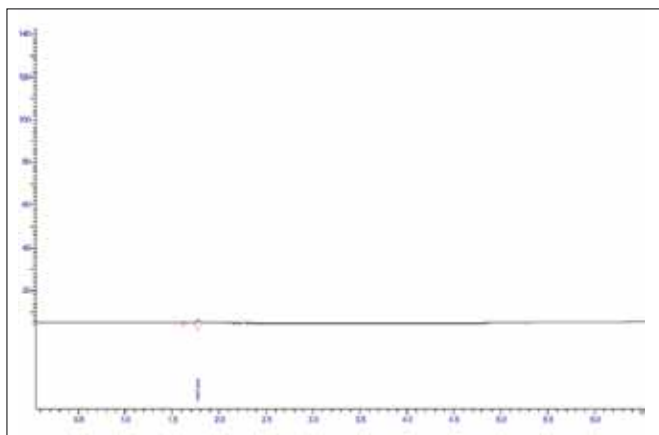


图2 空白样品谱图 (15mL水)

图3是每个化合物的外标校准曲线，由图可知，线性良好，相关系数 $r^2 \geq 0.9996$ 。表3给出了绘制校准曲线的各化合物的浓度。

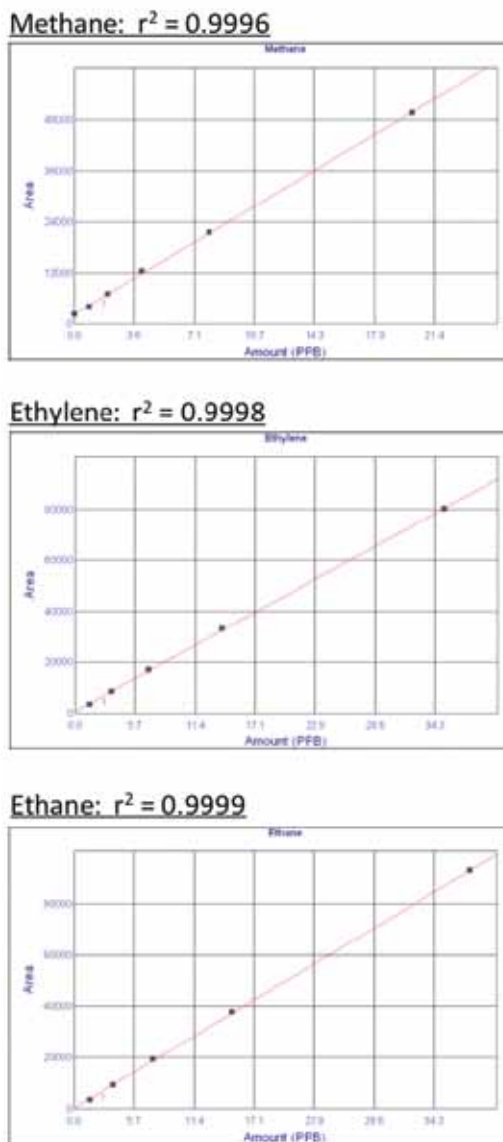


图3 校准曲线

表2 4个空白样品的甲烷重复性

样品名称	面积(甲烷)
15mL空白水样	2093.5
15mL空白水样	2163.7
15mL空白水样	2337.4
15mL空白水样	2124.3
平均值	<b>2179.7</b>
%RSD	<b>5%</b>

表3 标准曲线浓度, ppb或者 $\mu\text{g/L}$ 

浓度级别	甲烷	乙烯	乙烷
1	0.80	1.40	1.50
2	2.00	3.50	3.75
3	4.00	7.00	7.50
4	8.00	14.00	15.00
5	20.00	35.00	37.50

表4 使用4个浓度级别的质控样品考察方法的准确性(参照表2)

甲烷			乙烯			乙烷		
实际浓度	计算浓度	%偏差	实际浓度	计算浓度	%偏差	实际浓度	计算浓度	%偏差
2.00	2.05	2.50	3.50	3.43	-2.00	3.75	3.59	-4.27
10.00	10.72	7.20	17.50	18.68	6.74	18.75	19.91	6.19
14.00	15.19	8.50	24.50	26.40	7.76	26.25	28.43	8.30
20.00	20.69	3.45	35.00	36.44	4.11	37.50	39.14	4.37

表5 使用5个第4浓度级别的标准品分析计算各化合物的峰面积重复性(参照表3)

浓度级别	甲烷	乙烯	乙烷
4	43180	70067	80441
4	44330	70199	81390
4	43421	67911	79164
4	44331	71017	82016
4	42184	66722	76234
	<b>43489</b>	<b>69183</b>	<b>79849</b>
% RSD	<b>2.1</b>	<b>2.6</b>	<b>2.9</b>

表4列出了质控样品的分析结果。这些质控样品的各化合物含量使用每个化合物各自的5点校正曲线来处理计算。

表5提供了第4级浓度水平的精密度研究结果。

## 讨论

在本研究中, 空白样品被用作校准曲线的一个点以校正

环境大气中含有的甲烷(减去空白), 从而增加了低浓度甲烷含量的准确性, 且样品制备非常简单, 仅仅是在样品瓶中加入已知量的水, 然后盖好瓶盖。

水中甲烷的检出限为1ppb。本应用制备校准曲线最低点的甲烷浓度为0.8ppb, 且一阶线性曲线通过该点。

由四个质控样品试验获得的回收率范围为90%-98%, 准确性良好, 且方法及操作带来的误差都被包含其中。因为气体标准和质控样品是通过气密注射器制备, 人为因素也是导致结果的误差的一个重要原因, 但是, 结果表明此方法的准确性仍然良好。

甲烷的仪器和方法重复性(精密度)为2.1%, 对于本应用这是一个可以接受的重复性结果。

## 结论

分析结果表明, PerkinElmer TurboMatrix HS和PerkinElmer Clarus 680 GC可用于测定水中甲烷和其它低分子量的有机化合物, 并且该方法准确、精密度高、易操作。

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司  
地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号  
邮编: 201203  
电话: 021-60645888  
传真: 021-60645999  
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。