

# 气相色谱 (BID 检测器) 测定高纯氦气中杂质

SYS-GC-012

**摘要:** 本文利用岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪, 结合高灵敏度、通用型 BID 检测器建立了分析高纯氦气中杂质的方法。该方法采用带隔垫吹扫的六通阀进样, 分析高纯氦气中微量  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_2$ , 具有灵敏度高、稳定性强的特点。使用 BID 检测器方法检出限  $H_2 < 1.0$  ppm, 其他组分  $< 0.5$  ppm; 重复性好,  $RSD\% \leq 2.0\%$ ; 使用在线开关阀, 连接好标气或者催化反应气, 设定方法后, 可实现无人值守, 快速分析。

**关键词:** 气相色谱仪 BID 检测器 高纯氦气

氦气是主要的工业气体品种之一, 被广泛应用于军工、科研、石化、制冷、医疗、半导体、管道检漏、金属制造等领域。在航空航天、飞机制造业、太空飞行作业中用作氦气净化氢气系统; 地面和飞行流体系统将其用作增压剂。

高纯氦气的制备通常有空分法、冷凝法及氢液化法等。氦气中的杂质一般有 Ne、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$  和水。在 GB/T 4844-2011 《纯氦、高纯氦和超纯氦》中均给出了明确的限定。

按 GB/T 4844-2011 的要求, 高纯氦气中 Ne、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$  的指标均在 5 ppm 以下, 对于常规的 TCD 检测器, 显然很难满足分析需求。岛津

特有的 BID 检测器 (介质阻挡放电等离子体检测器) 主要通过介质阻挡放电产生的氦等离子体进行电离 (离子化), 可以离子化并测定除 Ne 和载气 He 外的全部化合物, 是一种灵敏度极高的通用型检测器。对于有机化合物, BID 检测器的灵敏度是 FID 的两倍以上, 对于无机气体, BID 检测器的灵敏度是 TCD 的几十倍以上。

本文采用岛津 GC-2010 Pro 系统气相, 结合 BID 检测器, 建立了针对高纯氦气中杂质分析的系统, 具有灵敏度高, 重复性好的特点。

需要注意的是, 由于 Ne 的离子化能量高于 He 的离子化能量, 因此该 BID 检测器方案无法对 Ne 的含量进行分析。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪 (BID 检测器)

### 1.2 催化反应装置

本系统由一个 PB 阀, 两个六通阀, 三根色谱分析柱, 一个 BID 检测器组成。同时配置在线开关阀 (P.B Valve), 耐压 0-0.9 mPa, 可设置批处理, 可自动连续进样, 快速完成标准曲制作。

连接好标准钢瓶气 (标气) 后, 打开 PB 阀, 样品进入定量环, 充分冲洗后, 关闭 PB 阀。依次打开阀 2, 阀 1, 通过切换阀进样, 载气把定量环中的样品带到分析柱分离,  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$  在 5A 色谱柱上分离,  $CO_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_2$  在 Q-Plot 色谱柱上分离, 由 BID 检出。最后将六通阀复位。各组分出峰谱图如下图 1 所示。

### 1.3 分析条件

进样方式: 气体吹扫六通阀

定量环: 0.5 mL 1.0 mL

柱温程序: 40°C

SPL 温度: 150°C 150°C

SPL 控制模式: 压力

SPL 分流比: 3:0, 3:0

BID 温度: 200°C

BID Make up: 100 mL/min

阀箱温度: 50°C

色谱柱: Rt-Q PLOT 60 m x 0.53 mm x 20  $\mu$ m

Rt-Msieve 5A 30 m x 0.53 mm x 50  $\mu$ m

## ■ 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

标准气体由大连大特气体有限公司提供。标气组分浓度分别如表 1。

表 1 高纯氮气中各组分含量表 (μL/L)

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	H <sub>2</sub>	1.98	6	CO <sub>2</sub>	1.93
2	O <sub>2</sub>	1.54	7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.02
3	N <sub>2</sub>	2.0	8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.16
4	CH <sub>4</sub>	2.05	9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.95
5	CO	2.0	10	He	平衡

### 2.2 样品制备

标准钢瓶气通过专用减压阀后，通过 1/16 不锈钢管与 PB 阀连接，置换管路中残留气体后进样分析。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标气的色谱图

待测标准气体钢瓶连接好后置换管路和定量环，按照上述条件分析，O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 在 BID 检测器上依次出峰。样品组分及出峰保留时间如表 2 所示。谱图如图 1。

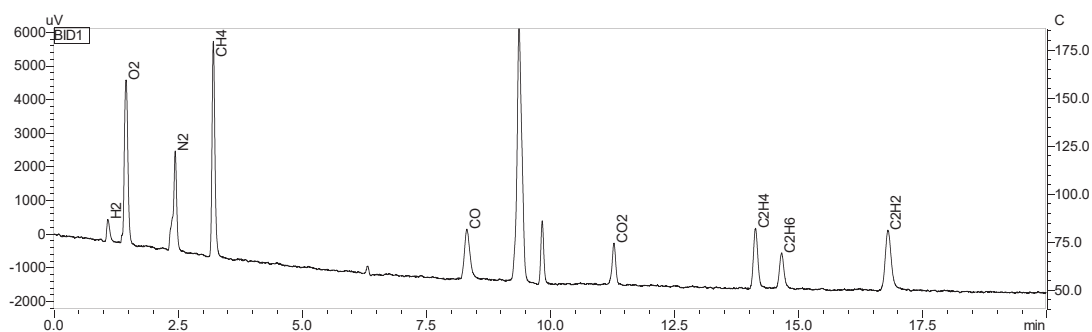


图 1 高纯氮气中各组分色谱图

表 2 高纯氮气中各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	组分名称	CAS	保留时间 (min)
1	H <sub>2</sub>	1333-74-0	1.091
2	O <sub>2</sub>	7782-44-7	1.411
3	N <sub>2</sub>	7727-37-9	2.412
4	CH <sub>4</sub>	74-82-8	3.180
5	CO	630-08-0	8.291
6	CO <sub>2</sub>	128231-55-0	11.253
7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	74-85-1	14.142
8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74-84-0	14.668
9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	74-86-2	16.807

### 3.2 实验重复性和检出限

标样连续进样 3 次，考察仪器的重复性。实验测定结果见表 2。根据标准品数据，计算气体组分的检出限 (S/N=3)，如表 2 所示。

表 3 高纯氮气中各组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限 (μL/L)

No.	组分名称	面积 RSD%	检出限
1	H <sub>2</sub>	1.816	0.61
2	O <sub>2</sub>	0.654	0.06
3	N <sub>2</sub>	0.701	0.14
4	CH <sub>4</sub>	0.136	0.06
5	CO	1.209	0.27
6	CO <sub>2</sub>	0.840	0.32
7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.980	0.23
8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.593	0.41
9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.425	0.22

### ■ 结论

本文利用岛津 GC-2010 Pro 机型，结合 BID 检测器，实现对高纯氮气中微量 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 含量的分析，和常规的 TCD+FID 多阀多柱系统相比，几个指标在一个检测器上实现检测，降低了设备成本和操作维护难度，同时具有配置简单、灵敏度高、重复性好的特点。

岛津应用云

