

气相色谱 (BID 检测器) 测定高纯氢气中杂质

SYS-GC-013

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氢气中杂质的方法。该方法采用带隔垫吹扫的六通阀进样, 分析高纯氢气中微量 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_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 < 0.5 ppm; 重复性好, $RSD\% \leq 1.0\%$; 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 高纯氢气

高纯氢气是指纯度等于或高于 99.999% 的氢气, 高纯氢气的应用非常广泛, 可用于电子工业、精细化工、医药中间体、冶金、食品加工、建材浮法玻璃、航天等领域。

氢气的来源较广, 在工业上, 可通过烃类蒸气转化法、烃类部分氧化法、煤气化法、甲醇裂解和氨裂解法、水分解法以及副产氢气提纯等方法, 不同的来源和工艺路线会使高纯氢产品中含量一定量的微量杂质, 如 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 等, 这些杂质的存在对产品品质、后续工艺都会存在负面影响, 如在 PSA 工艺中, 氢气的 CO 、 CO_2 含量超标会引起聚丙烯、聚乙烯装置反应中止, 从而导致装置停车, 若 CH_3OH 、 H_2O 超标, 会引起反应气内静电波动, 使得聚合反应产物结块, 严重时可能发生爆聚。因此 GB/T 3634.2-

2011《氢气 第 2 部分: 纯氢、高纯氢和超纯氢》对高纯氢气中杂质含量做了比较严格的规定。

按 GB/T 3634.2-2011 的要求, 高纯氢气中 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 的指标均在 5 ppm 或 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, 建立了针对高纯氢气中杂质分析的系统, 具有灵敏度高, 重复性好的特点。

■ 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, O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 在 5A 色谱柱上分离, CO_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 μm
 Rt-Msieve 5A 30 m x 0.53 mm x 50 μm

■ 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 高纯氢气中各组分含量表 (μL/L)

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	O ₂	49.4	4	CO	5.16
2	N ₂	1.96	5	CO ₂	5.2
3	CH ₄	4.92	6	H ₂	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，O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂ 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。

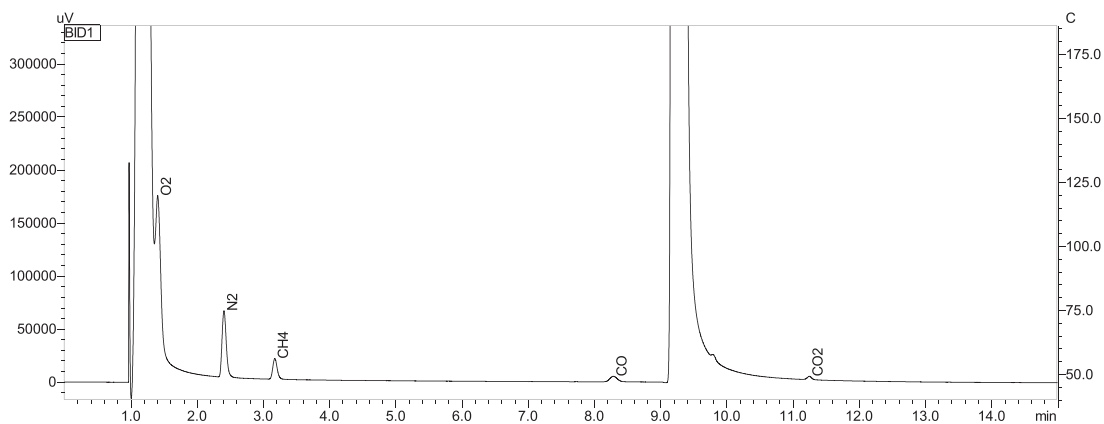


图 1 高纯氢气中各组分的色谱图

表 2 高纯氢气中各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	组分名称	CAS	保留时间 (min)
1	O ₂	7782-44-7	1.411
2	N ₂	7727-37-9	2.412
3	CH ₄	74-82-8	3.180
4	CO	630-08-0	8.291
5	CO ₂	128231-55-0	11.253

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 3。根据标准品数据，计算气体组分的检出限 (S/N=3)，如表 3 所示。

表 3 高纯氢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	O ₂	0.506	0.13
2	N ₂	0.384	0.16
3	CH ₄	0.468	0.05
4	CO	0.732	0.20
5	CO ₂	1.20	0.35

■ 结论

本文利用岛津 GC-2010 Pro 机型，结合 BID 检测器，实现对高纯氢气中微量 O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂ 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

