

# 气相色谱法（PDHID 检测器）测定工业用乙烯、丙烯中痕量氢气、一氧化碳、二氧化碳的含量

SYS-GC-032

**摘要：** 本文采用岛津气相色谱仪 Nexis GC-2030 联用脉冲氦离子化检测器 (PDHID)，一次进样可以实现高纯乙烯、丙烯中  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  分析检测。实验表明上述几种物质最低检出限均优于  $3.1 \mu L/m^3$ ，即使在杂质含量约  $50 \mu L/m^3$  的超低浓度点时，峰面积重复性依然  $\leq 1.37\%$ ，说明整套系统良好的运行稳定性，完全满足乙烯、丙烯石化行业标准的要求。

**关键词：** 气相色谱仪 乙烯 丙烯 氦离子化检测器 (PDHID)

## 技术特点：

- ❖ 一次进样实现乙烯、丙烯中  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  分析。
- ❖ 检测限极低、线性表现优异，满足石化标准要求。

烯烃作为经济和生产社会的重要原料之一，横跨高分子材料和精细化工，其乙烯、丙烯等上游产能直接决定下游化工品产能，它们作为起始材料被用于合成许多有价值化合物，方方面面影响着我们的生活。

同时参考石化标准 SH/T 1844-2024 工业用乙烯、丙烯中痕量氢气、一氧化碳、二氧化碳的测定（气相色谱 - 氦离子化检测法）适用于测定工业用乙烯、

丙烯中含量不低于  $0.05 mL/m^3$  的氢气和一氧化碳；不低于  $0.03 mL/m^3$  的二氧化碳。

本文采用岛津气相色谱仪 Nexis GC-2030 搭配脉冲氦离子化检测器 (PDHID)，一次进样可以实现高纯乙烯、丙烯中  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  的检测，在 10 分钟内就可以完成整个分析过程。为乙烯丙烯产品质量控制提供有力保障，检测结果表明，该方法完全满足上述石化标准的分析要求。

## 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱仪：Nexis GC-2030

### 1.2 测定原理

预柱连接十通阀 V1 反吹  $C_2^+$  以上烃类，使用 PLOT Q 柱分离  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$ ，使用分子筛柱（柱 3）分离  $O_2$ 、 $N_2$  和  $CO$ ，使用六通阀 V2 改变  $CO_2$  流向，使  $CO_2$  流经柱 4 进入检测器 PDHID。低泄露的三通，无须选择，柱 2 和柱 3 的载气同时不间断地进入 PDHID，只需要优化色谱条件，确保组分在 PDHID 上的出峰时间错开、互不干扰。

### 1.3 分析条件

色 谱 柱： 柱 1：ShimCap-PLOT Q, 30 m×0.53 mm×30.0  $\mu m$   
柱 2：ShimCap-PLOT Q, 30 m×0.53 mm×30.0  $\mu m$   
柱 3：ShimCap-PLOTMS-5A, 30 m×0.53 mm×50.0  $\mu m$   
柱 4：Rt-QS-BOND, 30 m×0.53 mm×20.0  $\mu m$

柱 温：50°C (10 min)

进样口温度：100°C

载气	: 高纯 He, 纯度 > 99.9995%	A P C 1	: 214 kPa
PDHID 温度	: 100°C	A P C 2	: 180 kPa
进样方式	: 气体六通阀	A P C 3	: 163 kPa
定量环	: 250 $\mu$ L	A P C 4	: 163 kPa

#### 1.4 标准气体信息

标准气体内含 4 种杂质组分, 氦气平衡, 浓度标准值见下表 1。

表 1 硫化物组分信息表

No.	化合物名称	浓度 (mL/m <sup>3</sup> )
1	H <sub>2</sub>	5.03
2	CO	4.95
3	CH <sub>4</sub>	5.13
4	CO <sub>2</sub>	4.97
5	He	余量

## ■ 结果与讨论

#### 2.1 标准气体典型谱图

将标准气体按 1.3 分析条件一次进样完成 4 种杂质组分的同时测定, 典型谱图见图 1, 组分信息如表 2 所示。

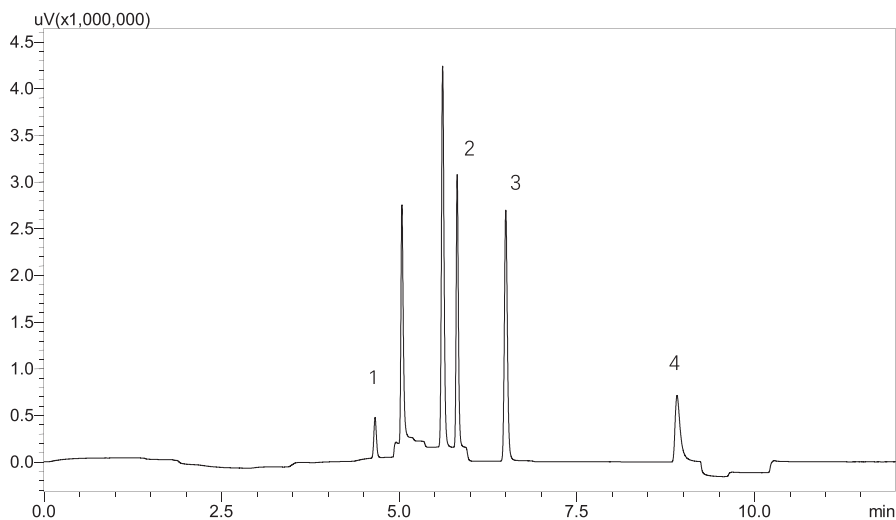


图 1 标样 I 分析典型谱图 (PDHID 检测器)

表 2 标样 I 组分信息表

No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	浓度 (mL/L)
1	H <sub>2</sub>	Hydrogen	4.675	4.98
2	CO <sub>2</sub>	carbon monoxide	5.087	4.92
3	CH <sub>4</sub>	Methane	6.493	5.08
4	CO	Carbon dioxide	8.897	4.90

## 2.2 重复性

将 1.4 中的标准气体组分重复测定 3 次，测量各组分的平均峰面积。以外标法计算各组分的含量。3 次重复计算含量的平均值及 RSD 值，重复性良好，如下表 3 所示。

表 3 标样 II 的测定结果统计表 (单位: mL/m<sup>3</sup>)

组分	浓度 (mL/L)	1	2	3	平均值	RSD%
H <sub>2</sub>	4.98	1073340	1078420	1072852	1074871	0.29
CO <sub>2</sub>	4.92	6278372	6272830	6276140	6275780	0.04
CH <sub>4</sub>	5.08	7956124	7951345	7955186	7954219	0.03
CO	4.90	3741249	3735190	3743895	3740111	0.12

## 2.3 各组分分析检出限

采用在线稀释装置，将上述 1.4 中的标准气体进行稀释，He 为稀释气，在线稀释 100 倍得到约 50 μL/m<sup>3</sup> 的 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>，重复进样三次。同样表明，痕量 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub> 的保留时间和峰面积响应都比较稳定；最低检测限按照 3 倍 S/N，各组分的最低检测限均小于 5 μL/m<sup>3</sup>，数据结果见表 4。

表 4 各组分的最低检测限

组分	浓度 (μL/m <sup>3</sup> )	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	峰高 RSD%	检测限 (μL/m <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub>	49.8	0.02	0.25	1.48	3.1
CO <sub>2</sub>	49.2	0.01	0.91	0.52	0.3
CH <sub>4</sub>	50.8	0.01	0.67	0.14	0.3
CO	49.0	0.02	1.37	3.46	1.7

## 2.4 实际样品测试

分别进行乙烯、丙烯实际样品的测试，两者均以气态方式直接进样，外标法定量，色谱图则分别如下图 2、3 所示，测定结果如下表 5、6 所示。

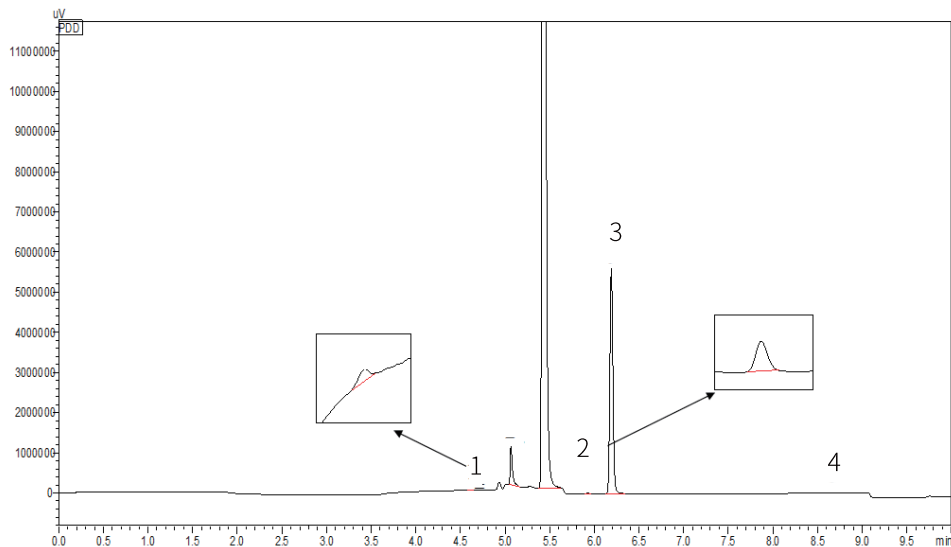


图 2 乙烯实际样品的色谱图。

表 5 乙烯实际样品的测定结果 (mL/m<sup>3</sup>)

峰号	组分	乙烯实际样品 (n=2)		平均值
		1	2	
1	H <sub>2</sub>	0.040	0.043	0.041
2	CO <sub>2</sub>	0.401	0.386	0.394
3	CH <sub>4</sub>	121.760	122.228	121.994
4	CO	未检出	未检出	未检出

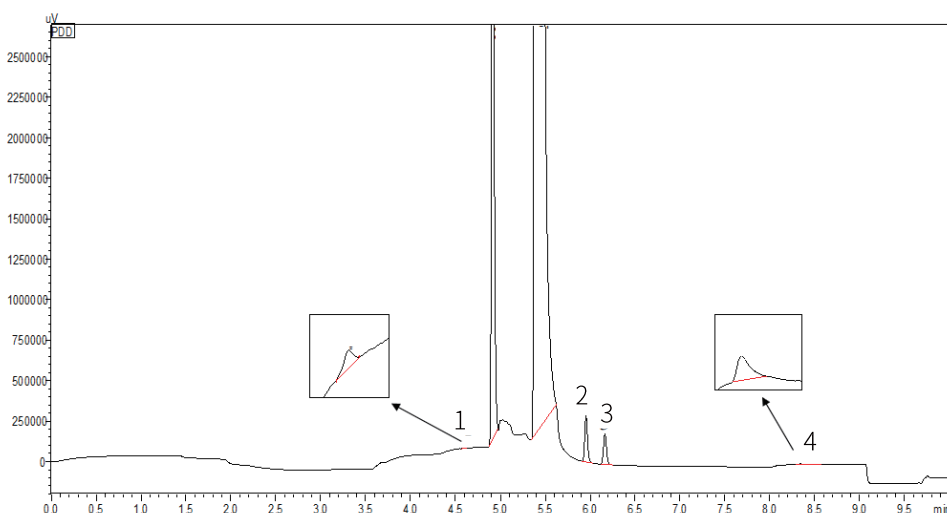


图 3 丙烯实际样品的色谱图

 表 6 丙烯实际样品的测定结果 (mL/m<sup>3</sup>)

峰号	组分	丙烯实际样品 (n=2)		平均值
		1	2	
1	H <sub>2</sub>	0.031	0.032	0.031
2	CO <sub>2</sub>	6.132	6.141	6.137
3	CH <sub>4</sub>	4.413	4.261	4.337
4	CO	0.157	0.156	0.156

## ■ 结论

本文采用岛津本文利用岛津 Nexis GC-2030 系统气相仪和 PDHID 检测器建立分析工业乙烯、丙烯中痕量氢气、一氧化碳、二氧化碳的测定方法。一次进样同时完成 H<sub>2</sub>、(O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、) CO、CO<sub>2</sub> 的分析。该方法分析周期为 10 min, 且最低检出限完全满足 SH/T 1844-2024 中的要求。

岛津应用云

