

气相色谱 (PDHID 检测器) 测定聚合级乙烯、丙烯中痕量永久性气体

SYS-GC-017

摘要: 本文采用配置脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID) 的岛津 GC-2030 气相色谱仪建立了聚合级乙烯、丙烯中痕量永久性气体的方法, 利用夹套吹扫十通阀和夹套吹扫六通阀与填充柱系统组合, 在 9min 内完成分离并测定聚合级烯烃中 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 等组分。该方法灵敏, O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 的检出限 < 15 nmol/mol, H_2 和 CO 的检出限 < 40 nmol/mol; 所有检测的组分峰面积重复性良好, 6 次进样 RSD $< 0.4\%$ 。本方法满足 ASTM D8098-17 和 T/CIESC 0021-2022 方法要求, 可用于石油化工、煤化工中聚合级烯烃中痕量永久性气体监测和分析, 也可用于高纯气体中部分杂质气体的测定。

关键词: 气相色谱仪 脉冲放电氦离子化检测器 乙烯 丙烯 永久气体

乙烯和丙烯产品是石油化工生产中重要的基本原料, 主要用于生产聚乙烯、聚丙烯等树脂材料。在聚合反应过程中, 烯烃原料中存在的微量氢、氧、甲烷和二氧化碳等杂质会影响催化剂活性和聚合物分子量分布等性能, 给生产企业带来严重的经济损失。

针对这些痕量杂质分析, 常规的热导检测器和 FID 检测器很难达到痕量检出限要求。脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID) 是一种通用的高灵敏度检测器, 在 ASTM D8098-17 标准中, 利用该检测器对 C_2 和 C_3 烃中痕量的 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 检测。中石化北京化工研究院牵头制定的团体标准 T/CIESC

0021-2022 也用 PDHID 测定了这些永久性气体组分。这两个标准中均使用了毛细管色谱柱作为主分析柱, 但柱容量较小, 使用成本相对较高。

本文在岛津 GC-2030 气相色谱仪上, 利用夹套吹扫十通阀和夹套吹扫六通阀与填充柱系统组合, 采用 PDHID 检测, 成功建立了聚合级乙烯、丙烯中痕量永久性气体 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 的分析检测方法, 分析时间在 9 min 以内。这为聚烯烃企业生产中快速、简便的监控、分析乙烯和丙烯产品中的永久气体含量提供了一种新的解决方案, 也适用于从事乙烯丙烯产品检测的机构。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2030 气相色谱仪

1.2 测定原理

样品经气化后通过进样口管路与夹套吹扫十通进样反吹阀相连, 使用夹套吹扫六通阀进行色谱柱切换。载气将定量环中的样品导入预分离柱 PQ, 主要组分被反吹, 样品中永久性气体经过分析柱 PQ, 经过分析柱分离, 当 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 全部进入 13X 分子筛分析柱分离后, 六通阀将 CO_2 切换入另一路经 PQ 分析, 之后均被 PDHID 检测。

1.3 分析条件

柱箱温度: $50^\circ C$

PDHID 温度: $150^\circ C$

载气: He (纯度 99.9999%)

进样方式: 夹套吹扫十通阀进样, 1 mL

阀箱温度: $50^\circ C$

色谱柱:

PQ 80/100 mesh 3.2×2.1 mm \times 1.0 m

PQ 80/100 mesh 3.2×2.1 mm \times 2.0 m

MS-13X 80/100 mesh 3.2×2.1 mm \times 3.0 m

PQ 80/100 mesh 3.2×2.1 mm \times 4.0 m

■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气，标气组分浓度列于表 1，氦气平衡。

表 1 标气组分浓度

No.	中文名称	浓度 (μmol/mol)
1	氢	5.05
2	氧	5.01
3	氮	5.25
4	甲烷	4.96
5	一氧化碳	5.05
6	二氧化碳	5.00

2.2 样品制备

使用高压钢瓶采样的烯烃样品，需要打开阀门经过气化器均匀气化，并将气化出口与色谱仪进气口连接，若采集样品为气态，可直接连接进气口按设定程序进样分析。

■ 结果与讨论

3.1 标气的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析标准气体样品，样品导入后由 1 m PQ 预分离，然后经过 2 m PQ 和 3 m MS-13X 串联的填充色谱柱，H₂、O₂、N₂、CH₄、CO 按顺序分离出峰，CO₂ 经过两根串联的 PQ 分析后，在 CO 和 CH₄ 之间流出并被 PDHID 检测。标准样品的色谱图如图 1 所示，各组分的保留时间列于表 2 中。

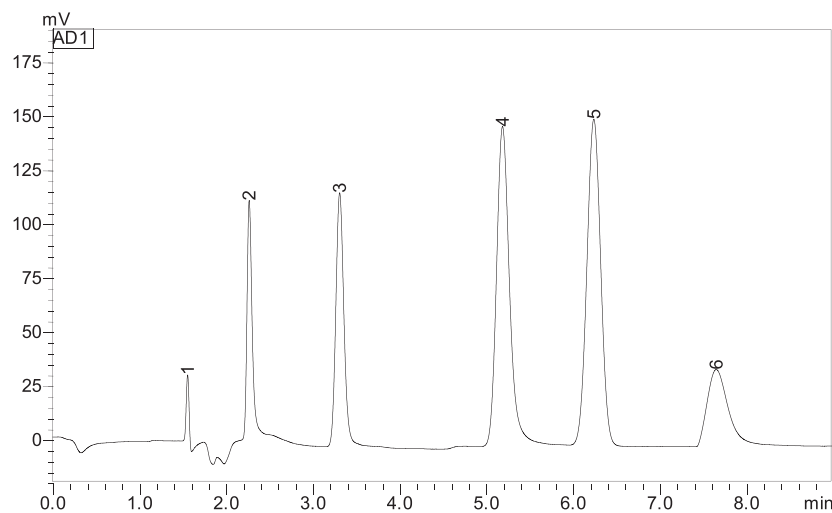


图 1. 永久性气体组分分析色谱图
(1—氢气, 2—氧气, 3—氮气, 4—甲烷, 5—二氧化碳, 6—一氧化碳)

表 2 永久性气体组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氢	Hydrogen	1333-74-0	1.559
2	氧	Oxygen	7782-44-7	2.269
3	氮	Nitrogen	7727-37-9	3.312
4	甲烷	Methane	74-82-8	5.190

5	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	6.243
6	一氧化碳	Carbon oxide	630-08-0	7.655

3.2 实验重复性和检出限

使用 2.1 标样连续进样 6 次，考察仪器的重复性。峰面积重复性结果列于表 3 中。根据标准品数据，计算永久性气体组分的检出限 (S/N=3)，如表 3 所示。

表 3 永久性气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 (nmol/mol)
1	氢	0.32	35.4
2	氧	0.22	10.4
3	氮	0.13	10.3
4	甲烷	0.13	7.7
5	二氧化碳	0.19	7.6
6	一氧化碳	0.32	33.6

■ 结论

本文利用配置脉冲放电氦离子化检测器的岛津 GC-2030 气相色谱仪建立了聚合级乙烯、丙烯中痕量永久性气体的测定方法。利用夹套吹扫十通阀和夹套吹扫六通阀并与填充柱系统组合，在 9 min 内完成聚合级烯烃中痕量 H₂、O₂、N₂、CH₄、CO 和 CO₂ 的分离并实现高灵敏度检测。方法对于 O₂、N₂、CH₄、CO₂ 的检出限 < 15 nmol/mol，H₂ 和 CO 的检出限 < 40 nmol/mol，结果重复性良好，6 次进样各组分峰面积 RSD 值 < 0.4%。本方法符合 ASTM D8098-17 和 T/CIESC 0021-2022 要求，可用于石油化工、煤化工中聚合级烯烃的质量监测和杂质气体快速分析，也可用于高纯气体中部分杂质气体的测定。

岛津应用云

