

# 气相色谱法测定乙烯中微量一氧化碳、二氧化碳和甲烷

GC-212

**摘要：** 本文使用岛津气相色谱仪 GC-2030 建立了乙烯中微量一氧化碳、二氧化碳和甲烷的分析方法。使用十通气体阀进样，对乙烯及以上重烃与其他杂质反吹，减少了干扰，方法灵敏度高，重复性良好，检出限  $<0.4 \text{ mL/m}^3$ ，重复性  $\text{RSD}<0.7\%$ ，符合 GB/T 3394-2009 要求，可用于乙烯、丙烯和氢气等样品分析。

**关键词：** 气相色谱仪 乙烯 甲烷 一氧化碳 二氧化碳

乙烯作为合成纤维、合成橡胶、合成塑料、医药、染料、农药、化工新材料和日用化工产品的基本原料，在工业生产和居民生活中发挥着极其重要的作用。随着聚乙烯产业的快速发展和产品质量性能提升的要求，对于单体乙烯质量控制更加严格。原料中低含量的一氧化碳、二氧化碳，不仅会导致催化剂的活性降低，甚至引起催化剂中毒，这些微量杂质的存在还会严重影响聚合反应过程，使产品性能牌号无法达标而产生大量废料。

目前，工业用乙烯产品中微量一氧化碳、二氧化碳按照国标 GB/T 3394-2009《工业用乙烯、丙烯中微量一氧化碳、二氧化碳和乙炔的测定 气相色谱法》进行分析，可适用于乙烯、丙烯中含量不低于  $1 \text{ mL/m}^3$

的一氧化碳和不低于  $5 \text{ mL/m}^3$  的二氧化碳的测定。该标准采用一根色谱柱进行分离，通过改变气体在分析柱上的流向进行大量烃组分的反吹。在实际应用过程中，乙烯、丙烯等大量烃类进入分析柱会导致色谱柱残留增加，造成基线不稳定，对方法检出限产生不利影响。

本文在岛津 GC-2030 气相色谱仪上建立了乙烯中微量一氧化碳、二氧化碳和甲烷的分析方法。采用十通气体阀进样，通过预柱对乙烯及以上重烃与其他杂质反吹放空，减少其残留及对主分析柱的干扰，一次进样便可实现乙烯中微量一氧化碳、二氧化碳和甲烷分离检测，该方法灵敏度高，重复性良好，可应用于聚烯烃生产过程中乙烯、丙烯和氢气等原料产物的分析。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GC-2030 气相色谱仪

### 1.2 测定原理

测试气体按设定程序运行，样品被十通阀导入 Porapak-Q 填充柱进行预分离，待  $\text{CO}_2$  进入分析柱 SC-ST 后，进样阀复位，乙烯及以上重烃和其他杂质被反吹放空，目标组分  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  被分离，经过甲烷转化炉 MTN， $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  被转化为  $\text{CH}_4$  在 FID 上检测。用标准气体进样，制作面积浓度校正曲线，采用外标法定量。

### 1.3 分析条件

进样方式：十通进样阀，1mL 定量环

阀箱温度：55°C

载气： $\text{N}_2$

色谱柱：

柱温：55°C

Porapak-Q 80/100 mesh 1 m×3 mm×2.1 mm

FID 温度：200°C

SC-ST 80/100 mesh 2 m×3 mm×2.1 mm

MTN 温度：350°C

## ■ 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

标气是混合气体（大连大特气体有限公司提供），各组分浓度分别为： $\text{CO}$   $1.01 \text{ mL/m}^3$ ， $\text{CH}_4$   $5.17 \text{ mL/m}^3$ ， $\text{CO}_2$   $0.995 \text{ mL/m}^3$ ，乙烯为平衡气。

### 2.2 样品制备

按规定采样后，打开开关阀门与分析系统进样口连接，气体样品流入十通进样阀定量环；若存在液体或气液两相，可使用闪蒸汽化装置将样品完全汽化再进入进样阀，之后样品按程序实现自动进样分析。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准样品色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3、1.4 条件分析标准气体，CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 分离的色谱图如图 1 所示，各组分保留时间列于表 1 中。

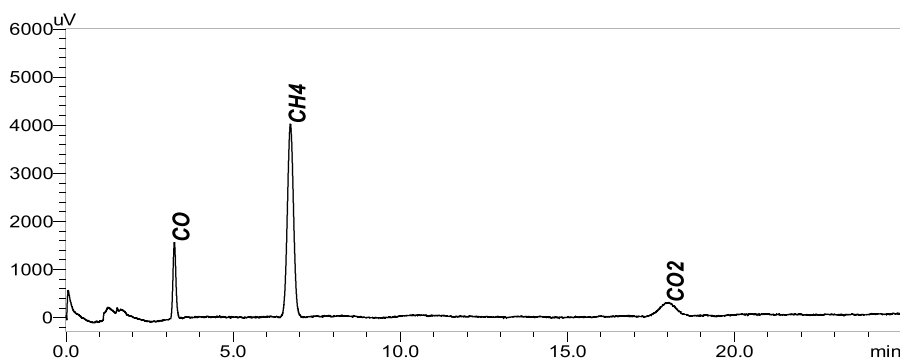


图 1 乙烯中微量 CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 分离色谱图

表 1 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	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	3.859
2	甲烷	Methane	74-82-8	1.565
3	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	6.151

### 3.2 实验重复性和检出限

使用 2.1 标准品连续进样 6 次，考察仪器的重复性。测定峰面积重复性结果列于表 2 中。根据标准样品浓度数据，计算各组分的检出限 (S/N=6)，如表 2 所示。

标准 GB/T 3394-2009 中规定的检测乙烯、丙烯样品中 CO 含量不低于 1 mL/m<sup>3</sup>，CO<sub>2</sub> 含量不低于 5 mL/m<sup>3</sup>，从表 2 可以看出，本方法重复性良好，检出限较低，完全满足标准规定的定量要求。

表 2 各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 (mL/m <sup>3</sup> )
1	一氧化碳	0.44	0.06
2	甲烷	0.35	0.12
3	二氧化碳	0.62	0.34

## ■ 结论

本文使用岛津气相色谱仪 GC-2030 建立的乙烯中微量甲烷、一氧化碳和二氧化碳的分析方法，以十通气体阀进样，对乙烯及以上重烃和其他杂质被反吹放空，减少了定量干扰，方法灵敏度高，重复性良好，检出限 < 0.4 mL/m<sup>3</sup>，重复性 RSD < 0.7 %。该方法符合 GB/T 3394-2009 要求，可适用乙烯、丙烯和氢气等原料产品中微量一氧化碳、二氧化碳和甲烷的测定。

岛津应用云

