

气相色谱法（PDHID 检测器）分析空分液氧中乙炔及高纯氩气中氮气

GC-208

摘要： 本文使用岛津 GC-2030 气相色谱仪，结合脉冲氦离子化检测器（PDHID）和中心切割技术，一台色谱可同时满足液氧中微量乙炔和氩气中微量氮气两个关键指标的测定。分析重复性和灵敏度较高，连续五次重复进样相对标准偏差（RSD）小于 1%，最低检出限氮气 12 ppb、乙炔 9 ppb，远远优于国标的要求。

关键词： 气相色谱仪 空分 液氧 高纯氩气

空分装置是石油化工、冶金等行业重要的配套装置之一，将空气深度冷却成液体，然后根据各组分沸点等性质的差异生产高纯度的 O₂、N₂、Ar 等。

液氧具有广泛的工业和医学用途，液氧的总膨胀比高达 860:1，因为这个优点它在现代被广泛应用于工业生产的各个领域。液氧生产中碳氢化合物尤其乙炔含量是企业安全生产的重要指标。乙炔超过其溶解度后会以固体的形式析出，固体的乙炔具有较高的活性，有爆炸的危险，必须定期监控。而且乙炔的含量往往比较低，基本 ppb 级别，参照 GB/T28125.1-2011 的要求，乙炔的最低检出限需要达到 20ppb。

高纯氩气是空分行业另一个主要产品，在冶金、电子电器等行业用途广泛，氩气生产中粗氩塔精馏后 N₂ 是最难分离的物质，由于沸点与 Ar 非常接近，精馏过程中气体成分、温度、压力流量、阻力、液面等工

艺参数都会影响精馏效果，也就是说氩气中氮气的含量是反映精馏效果的重要参考指标，为对工艺进行及时调整需要对氩气中氮气含量进行连续检测。参照 GB/T 10624-1995 的要求合格品氮气含量需小于 5 ppm、优等品小于 2 ppm。

液氧和氩气是空分行业主要的产品，液氧中乙炔含量是安全生产的重要指标，高纯氩气中微量氮气含量是生产控制工艺调整的直接参照指示物，为同时满足空分行业两个重要指标的检测，本文采用岛津 GC-2030 气相色谱仪，双定量环单 PDHID 检测器，通过中心切割技术放空大部分氩气及全部氧气，消除主组分对待分析物质的干扰，实现两个指标高灵敏度分析，连续五次重复进样相对标准偏差（RSD）小于 1%，最低检出限氮气 12 ppb、乙炔 9 ppb，远远优于国标的要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2030（PDHID）

1.2 分析条件

进样：气体吹扫十通阀 定量环 1mL

色谱柱：

Porapak-N 80/100 mesh 1.0 M

Porapak-N 80/100 mesh 2.0 M

MS-5A 80/100 mesh 3 m

MS-5A 80/100 mesh 2 m

载气：高纯 He 纯度 > 99.99995%

APC1 (He)：278 kPa

APC2 (He)：280 kPa

APC3 (He)：339 kPa

APC4 (He)：300 kPa

APC5 (He)：400 kPa

APC6 (He)：50 kPa

柱箱温度：50°C

PDD 温度：100°C

1.3 取样及进样系统

1.3.1 取样系统：

专用高压取样钢瓶及瓶头阀，1/16 英寸不锈钢管。

1.3.2 进样系统：

自动吹扫十通进样阀；1 mL 定量环

1.4 标准气体信息

标准气体由大连大特气体有限公司生产。

气体混标浓度见表 1。

表 1 高纯氩气中各组分含量表 (μL/L)

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	H ₂	5.22	7	CO ₂	5.28
2	N ₂	10.04	8	C ₂ H ₄	4.99
3	CH ₄	5.70	9	C ₂ H ₆	5.25
4	CO	5.65	10	C ₂ H ₂	5.02

注：由于在分子筛上出峰位置重合，且液氧分析时 CO₂ 及以前组分全部被放空，所以标气仅配置以 Ar 为背景的进行测试。

■ 结果与讨论

2.1 标样色谱图

待测标准样品钢瓶连接好完全置换三次，按上述分析条件分析。PDHID 检测器完成氮气、乙炔的分析，典型谱图见图 1，组分信息如表 2 所示。

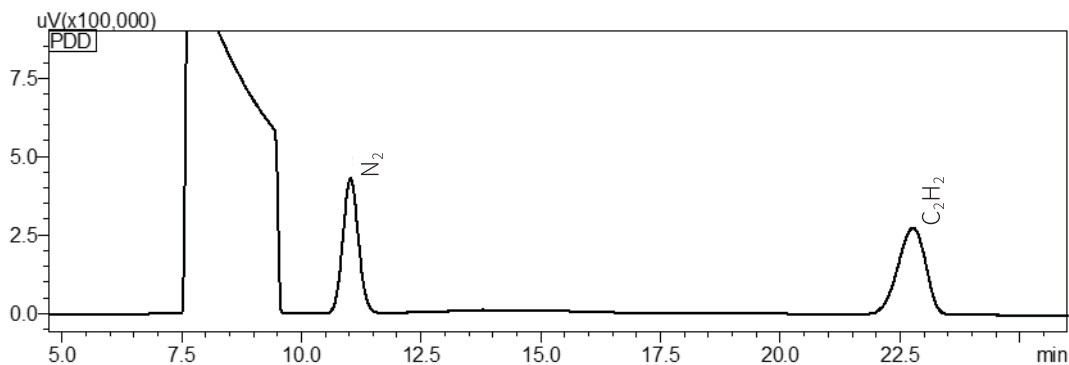


图 1 典型谱图 (PHDID)

表 2 高纯氩气中氮气、乙炔组分信息

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	氮气	Nitrogen	7727-37-9	11.029
2	乙炔	Ethyne	74-86-2	22.779

2.2 重复性及检出限

通过对表 1 混合标气进行连续 5 次的重复性测试，峰面积 RSD 均小于 1%，组分重复性良好。

Ar 中 N₂ 测试时通过放空阀 V₂ 放空绝大多数的 Ar，消除 Ar 对 N₂ 的干扰，重复性结果表明切割效果良好。同样液氧分析时，切割放空乙烷及以前的所有组分（包含 H₂、O₂、N₂、CH₄、CO₂、C₂H₄）完全消除氧气对 C₂H₂ 的干扰。消除干扰后，两种物质的最低检出限均在 20 ppb 以内。

表 3 高纯氩气中杂质重复性 (n=5) 及检出限

No.	化合物	峰面积					RSD(%)	检出限 (μL/L)
		1	2	3	4	5		
1	N ₂	9737347	9715118	9680129	9665988	9646289	0.381	0.012
2	C ₂ H ₂	11147762	11160540	11142629	11156029	11159639	0.07	0.009

■ 结论

本文使用岛津最新型 GC-2030 气相色谱，结合 PDHID 检测器和中心切割技术，实现对液氧中微量乙炔、氩气中微量氮气的高重复性、高灵敏度分析，连续五次重复进样 RSD 均小于 1%，最低检出限氮气 12 ppb、乙炔 9 ppb，远远优于国标的要求。两个关键指标的测试整合在一台色谱中实现，降低设备成本和仪器操作的难度。

岛津应用云

